



**Daniel Santiago
Brandão de Almeida**

**Variação temporal das propriedades óticas do
aerossol em Cabo Verde**



**Daniel Santiago
Brandão de Almeida**

**Variação temporal das propriedades óticas do
aerossol em Cabo Verde**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira, Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e sob coorientação científica do Doutor Casimiro Adrião Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dissertação elaborada no âmbito do projeto CV DUST – “Aerossóis atmosféricos em Cabo Verde: caracterização sazonal da composição, fontes e transporte” (PTDC/AAC-CLI/100331/2008, FCOMP-01-0124-FEDER-008646)

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada com Agregação do Departamento de Ambiente e Ordenamento
da Universidade de Aveiro

Vogal

Doutora Susana Marta Almeida
Investigadora Auxiliar do Instituto Tecnológico e Nuclear - Unidade de Reactores e
Segurança Nuclear

Vogal

Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de
Aveiro

Vogal

Professor Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade
de Aveiro

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Mário Cerqueira, pela transmissão dos seus conhecimentos científicos, pela sua paciência, disponibilidade e orientação.

Ao Professor Doutor Casimiro Pio, pela sua disponibilidade, sentido crítico e sugestões com vista a melhorar o meu trabalho.

À Elisabete Martins, pela sua paciência em me aturar nos momentos mais complicados, o incentivo constante, um obrigado enorme por estar sempre do meu lado.

Aos meus pais, pela dedicação de ambos para que chegasse este momento. Obrigado por acreditarem que era possível!

Aos meus amigos, que me ajudaram a seguir o caminho certo.

Palavras-chave

Poeira mineral, Distribuição por tamanhos, Cabo Verde, GRIMM, Aethalometer, HYSPLIT, Carbono Negro, Ferro

Resumo

O arquipélago de Cabo Verde fica situado a na parte oriental do Oceano Atlântico Norte e a oeste da costa africana. Esta região pode ser atingida todos os anos por ventos de norte e nordeste transportando consigo poeiras minerais com origem no deserto do Sahara, principalmente durante os períodos de Novembro a Março.

Nesta dissertação foi feita uma caracterização das concentrações de material particulado e da sua distribuição por tamanhos para o ano de 2011. Foi ainda feita uma análise da concentração de carbono negro equivalente (CNeq) e uma tentativa de separar esta variável em duas, o carbono negro puro (CN) e a poeira mineral. Para a caracterização do material particulado foi utilizado um método de medição direta (GRIMM) e para a medição do carbono negro equivalente foi utilizado o *Aethalometer AE31*. Para se entender a origem do material particulado recorreu-se à modelação atmosférica através do modelo HYSPLIT. Deste modo foi possível avaliar a qualidade do ar na região e a importância que as fontes de partículas do deserto têm na atmosfera de Cabo Verde.

As medições realizadas pelo GRIMM mostraram concentrações de PM elevadas para os meses de Janeiro e Fevereiro, chegando mesmo atingir uma média diária de aproximadamente 300 e 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para PM₁₀ e PM_{2,5} respetivamente. Acresce que, nestes meses se ultrapassou diversas vezes o valor limite diário, quando se usou como referencia a Diretiva Europeia 2008/50/CE. Os restantes meses também apresentaram algumas excedências no entanto as concentrações foram, em geral mais baixas. A distribuição mássica das partículas por tamanhos revelou-se diferente para os dois tipos de eventos selecionados: sob influência de ventos do deserto apresentou uma distribuição formada por 3 modos em que o modo dominante foi a fração com diâmetros de 0,9 a 8 μm enquanto, para dias com influência de ventos marinhos o modo dominante foi a fração com diâmetros entre 8 e 36 μm .

A análise das trajetórias retrógradas de massas de ar permitiu concluir que as maiores concentrações de PM estavam relacionadas com as massas de ar vindas de nordeste, com origem no deserto do Sahara, ou passavam por essa região.

As concentrações de CNeq medidas pelo *Aethalometer* apresentaram-se muito dependentes do comprimento de onda nos meses de Janeiro, Fevereiro e Dezembro, onde para comprimentos de onda menores as concentrações de CNeq foram maiores, devido há presença de óxidos de ferro.

O modelo utilizado revelou ser mais adequado na separação do CNeq em CN e poeiras minerais em situações de influência de ventos do deserto.

A qualidade do ar em Cabo Verde é bastante afetada pelas altas concentrações de PM, principalmente em períodos de transporte massivo de poeiras do Sahara.

Keywords

Mineral dust, Size Distribution, Cape Verde, GRIMM, Aethalometer, HYSPLIT, Black Carbon, Iron

Abstract

The archipelago of Cape Verde is located in the Oriental side of North Atlantic Ocean and west from the African Coast. This region may be hit every year by north or northeastern winds carrying mineral dust from Saharan desert region, especially during the periods from November to March.

In this work a characterization of the concentrations of particle matter and its particle size distribution was done for the year 2011. An analysis of the equivalent black carbon concentration (CNeq) was also done and using an empiric model we tried to separate this variable into two others, the pure black carbon (CN) and the mineral dust. For the characterization of the particulate matter a direct measurement method was used (GRIMM) and for measurement of CNeq was used the *Aethalometer AE31*. To understand the origin of particulate matter we used an atmospheric model the HYSPLIT. Thus it was possible to assess the air quality in the region and the importance that desert particle sources have in the Cape Verde atmosphere.

Measurements made with the GRIMM showed high concentrations of PM for the months of January and February, even reaching a daily average of 300 and 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of PM₁₀ and PM_{2,5} respectively. These months have passed up several times the daily limit value, according to the European Directive 2008/50/EC guidelines. The remaining months also showed some exceedances however concentrations were lower. The particle size mass distribution, proved to be different for the two types of selected events, under the influence of wind desert showed a distribution formed by three modes in which the dominant mode was the fraction having diameters between 0.9 and 8 μm , while, for days with influence of sea breezes the dominant fraction was the one with diameters between 8 and 36 μm .

The analysis of backward trajectories showed that the highest concentrations of PM were associated with air masses from the northeast, originating in the Sahara Desert, or that passed over this region.

The concentrations of CNeq measured with the *Aethalometer* were quite different for each wavelength in January, February and December. For lower wavelengths CNeq concentrations were higher because of the presence of iron oxides.

The model proved to be more suitable for the separation of CNeq into CN and mineral dusts in situations under the influence of desert winds.

The air quality in Cape Verde is greatly affected by high concentrations of PM, especially in periods of massive transport of dust from the Sahara.

Índice de Figuras	iv
Índice de tabelas.....	viii
Lista de Acrónimos e Símbolos.....	x
1. Introdução	1
2. Os Aerossóis na Atmosfera	3
2.1. O aerossol e o seu efeito no clima e saúde humana.....	3
2.2. Definição de aerossol e seus parâmetros físicos e químicos.....	4
2.3. Ciclo de vida do aerossol	6
2.4. Fontes de aerossóis	7
2.5. Fontes primárias.....	7
2.5.1. Poeiras minerais.....	9
2.6. Fontes secundárias	10
2.7. Carbono elementar.....	11
2.8. Carbono Orgânico	11
2.9. Contaminação das poeiras minerais.....	12
2.10. Distribuição das partículas por tamanhos	12
2.10.1. Distribuição de tamanhos lognormal	13
3. O aerossol norte africano	17
3.1. Mecanismos de produção, transporte e remoção das poeiras minerais da atmosfera ...	17
3.2. Produção e origem das poeiras minerais no Norte de África	18
3.3. Tipo de poeiras emitidas a partir dos desertos norte africanos	19
3.4. Transporte e eventos de poeiras do Sahara.....	20
4. Métodos de medição de aerossóis.....	23
4.1. Introdução.....	23
4.2. Métodos inerciais, centrífugos e gravitacionais	23
4.2.1. Impactores convencionais.....	23
4.2.2. Impactores virtuais	25

4.3.	Métodos de leitura direta	26
4.3.1.	Contador ótico de partículas (OPC)	26
4.3.2.	Medidores do tamanho aerodinâmico das partículas	26
4.3.3.	Analísadores de partículas por mobilidade elétrica.....	28
4.3.4.	Contador de Núcleos de Condensação (CNC)	28
4.4.	Deteção remota	30
4.5.	GRIMM	31
4.6.	<i>Aethalometer</i>	32
5.	Procedimento experimental	39
5.1.	Descrição das ilhas de Cabo Verde	39
5.2.	Local e período de medição	40
5.3.	Medição da concentração de PM.....	41
5.4.	Enquadramento com a Diretiva 2008/50/CE.....	42
5.5.	Modelação de trajetórias de massas de ar	44
6.	Resultados	47
6.1.	Dados meteorológicos.....	47
6.2.	Concentração de PM.....	51
6.3.	Aplicação do modelo HYSPLIT	58
6.3.1.	Aplicação da análise de <i>clusters</i>	58
6.4.	Seleção de eventos de poeiras	62
6.4.1.	Distribuição de partículas por tamanhos	65
6.4.2.	Diâmetro médio das partículas.....	68
6.4.3.	GRIMM vs AERONET	70
6.5.	Medições de carbono negro equivalente	73
6.6.	Resultados do coeficiente de absorção do aerossol.....	75
6.7.	Resultados do modelo aplicado	77
6.8.	Correlação entre os resultados do modelo usado e do <i>Aethalometer</i>	81
6.9.	Quantificação mássica de Carbono Negro e Ferro	84

7. Conclusões	87
8. Referências Bibliográficas	91
Anexo A Representação da concentração em número durante o ano dada pelo GRIMM .	102
Anexo B Representação das trajetórias retrógradas para dias sob a influência de ventos marinhos	104
Anexo C Representação dos coeficientes de absorção de carbono negro e das poeiras.	105

Índice de Figuras

Figura 2.1:Deposição de partículas em diferentes regiões do sistema respiratório (Adaptado de Yeh <i>et al.</i> , 1996).	4
Figura 2.2: Distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico (Adaptado de Whitby e Sverdrup, 1980)	5
Figura 2.3: Distribuição média anual das emissões de poeiras ($\text{kg.km}^{-2}.\text{h}^{-1}$) para $D_p < 2\mu\text{m}$. (Fonte: IPCC 2001).	9
Figura 2.4: Distribuição de partículas atmosféricas por diferentes modos, concentração numérica (acima) e concentração volúmica (abaixo) (Adaptado de Seinfeld e Pandis 2006).	15
Figura 3.1: Concentração média anual de poeiras atmosféricas quantificadas pelo TOMS AI <i>aerosol index</i> (adimensional) e os vetores do vento a 925 hPa no Inverno (Dezembro-Fevereiro) e Verão (Junho a Agosto) durante os anos de 1978-1993 (Adaptado de Schwanghart <i>et al.</i> ,2007).	18
Figura 3.2: Concentrações médias de poeiras representadas a cor pelo TOMS AI (adimensional) (Fontes de poeira principais: WA1, WA2, WA3 e BOD) com dados recolhidos de (1980-1992), as isolinhas representam a precipitação média (1961-1990) (Fonte: Engelstaedter e Washington (2007a)).	19
Figura 3.3: Distribuição por tamanhos da concentração do aerossol na Ilha do Sal, Barbados e Miami (Adaptado de Prospero, 1981).	21
Figura 4.1: Representação de um impactor convencional. (Adaptado de Baron e Willeke, 2001).	23
Figura 4.2: Representação da curva de eficiência de um impactor convencional em função da raiz quadrada do número de Stokes.	24
Figura 4.3: Esquema de um impactor em cascata (Adaptado de Baron e Willeke, 2001).	24
Figura 4.4: Esquema de um impactor virtual. (Adaptado de Baron e Willeke, 2001)	25
Figura 4.5: Esquema de um medidor de tamanhos aerodinâmicos de partículas. (Adaptado de Baron e Willeke, 2001)	27
Figura 4.6: Esquema de um analisador de partículas por mobilidade elétrica.	28
Figura 4.7: Esquema de um CNC da TSI modelo 3022.	29
Figura 4.8: Esquema de funcionamento do GRIMM.	31

Figura 4.9: Esquema interior do <i>Aethalometer</i> (Adaptado de Hansen, 2005).....	33
Figura 5.1: Arquipélago de Cabo Verde.....	40
Figura 5.2: Local de medição nos arredores de Praia.	41
Figura 6.1: Média diária da temperatura e da humidade relativa no local de amostragem ao longo do ano de 2011.....	47
Figura 6.2: Pluviosidade no local ao longo do ano de 2011.	48
Figura 6.3: Representação da rosa-dos-ventos para os primeiros seis meses do ano 2011 na cidade de Praia.....	49
Figura 6.4: Representação da rosa-dos-ventos para os últimos seis meses do ano 2011 na cidade de Praia.	50
Figura 6.5: Representação das concentrações mássicas para o ano 2011 no local, a) PM _{2,5} b) PM ₁₀ c) PM total.	51
Figura 6.6: Número de dias validados por mês durante 2011.	52
Figura 6.7: Representação da média diária das concentrações mássicas de PM _{2,5} , PM ₁₀ e dos respetivos valores limite.	52
Figura 6.8: Representação do número de excedências diárias ao valor limite de PM _{2,5} e PM ₁₀	53
Figura 6.9: Representação das médias mensais e desvio padrão na cidade da Praia.....	54
Figura 6.10: Percentagem de PM _{2,5} em PM ₁₀ e fração 2,5 a 10 μ m em PM ₁₀	55
Figura 6.11: Regressão linear PM ₁₀ em função de PM _{2,5}	55
Figura 6.12: Distribuição das concentrações médias diárias de PM e o desvio padrão nos primeiros 6 meses do ano.	56
Figura 6.13: Distribuição das concentrações médias diárias e o desvio padrão nos últimos 6 meses do ano.....	57
Figura 6.14: Representação da variação da percentagem de TSV em função do número de <i>clusters</i> para o ano de 2011.....	59
Figura 6.15: Representação em <i>clusters</i> , das trajetórias retrógradadas com duração de 96h, que atingiram a cidade de Praia para o ano de 2011.	60

Figura 6.16: Representação das trajetórias que compõem cada <i>cluster</i> para o ano de 2011.	61
Figura 6.17: Representação da concentração média diária associada a clusters compostos por trajetórias retrógradas com duração de 96h.	61
Figura 6.18: Representação dos perfis de velocidade e direção do vento, nos dias em que ocorreram transportes de poeiras do deserto.	63
Figura 6.19: Perfis de concentração registados durante os eventos de poeiras no local em 2011.	64
Figura 6.20: Representação das trajetórias retrógradas de massas de ar, (48h) para os períodos em que ocorreram eventos de poeiras mais intensos.	64
Figura 6.21: Distribuição média diária da concentração numérica das partículas em função do tamanho sob influência de ventos do Sahara (esquerda), e sob a influência de ventos marinhos, (direita).	65
Figura 6.22: Distribuição média diária da área das partículas, em função do seu diâmetro, sob influência de ventos do Sahara, (esquerda) e influência de ventos marinhos, (direita).	66
Figura 6.23: Distribuição média diária das partículas em concentração mássica, (acima) e volúmica (abaixo), em função do seu diâmetro, sob a influência do Sahara, (esquerda) e sob a influência marinha, (direita).	67
Figura 6.24: Distribuição numérica e volúmica por tamanhos do aerossol observados em Cabo Verde durante o ano de 2008. (adaptado de Kandler <i>et al.</i> , 2011).	68
Figura 6.25: Representação da distribuição volúmica por tamanhos pelo AERONET para dias sob influência de ventos do deserto.	72
Figura 6.26: Representação da distribuição volúmica por tamanhos pelo AERONET para dias sob influência de ventos marinhos.	72
Figura 6.27: Representação da concentração média diária de CNeq medida com o <i>Aethalometer</i> ao longo do ano de 2011.	74
Figura 6.28: Representação da concentração média mensal de CNeq medida com o <i>Aethalometer</i> ao longo do ano de 2011.	74
Figura 6.29: Representação do desvio padrão aos valores médios mensais de CNeq.	74
Figura 6.30: Representação dos coeficientes de absorção do aerossol horários para períodos em que ocorreram eventos de poeiras.	76

Figura 6.31: Representação dos coeficientes de absorção do aerossol horários para períodos sob a influência de ventos marinhos.....	76
Figura 6.32: Estimativas de α_{aerossol} a partir da equação 4.14 e a partir das médias horárias disponíveis para o ano de 2011, os quadrados representam a frequência de α_{aerossol}	77
Figura 6.33: Representação do declive da equação 4.11, $KBC[BC](t)$, e da ordenada na origem, $Kdust[dust](t)$, para o período em que ocorreram eventos de poeira.	78
Figura 6.34: Representação do declive da equação 4.11, $KBC[BC](t)$, e da ordenada na origem, $Kdust[dust](t)$, para os dias sob a influência de ventos marinhos.....	78
Figura 6.35: Representação do coeficiente de absorção do CN , $\sigma_{BC}(\lambda,t)$, (acima) e do coeficiente de absorção da poeira, $\sigma_{dust}(\lambda,t)$, (abaixo) para um período de ocorrência de transporte de poeiras do deserto.....	79
Figura 6.36: Representação do coeficiente de absorção do CN, $\sigma_{BC}(\lambda,t)$, (acima) e do coeficiente de absorção da poeira, $\sigma_{dust}(\lambda,t)$, (abaixo) para dias sob a influência de ventos marinhos.....	80
Figura 6.37: Representação do $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda,t)$ com recurso à equação 4.5 para os diferentes comprimentos de onda, num período em que ocorreu transporte de poeiras.....	81
Figura 6.38: Representação do $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda,t)$ com recurso à equação 4.5 para os diferentes comprimentos de onda, para dias sob a influência de ventos marinhos.	81
Figura 6.39: Representação dos desvios entre os coeficientes de absorção do aerossol depois de aplicada a equação 4.15, para períodos em que ocorreu transporte de poeiras do deserto.	83
Figura 6.40: Representação dos desvios entre os coeficientes de absorção do aerossol depois de aplicada a equação 4.15, para dias sob a influência de ventos marinhos.	83
Figura 6.41: Concentrações horárias de BC e Fe para períodos em que ocorreu transporte de poeiras do deserto.....	85
Figura 6.42: Concentrações horárias de BC e Fe para dias sob a influência de ventos marinhos.	85

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Estimativas de emissões ($Tg\text{ ano}^{-1}$) por fontes primárias no ano 2000 (Adaptado IPCC, 2001).	8
Tabela 2.2: Estimativas de produção de aerossol secundário ($Tg\text{ ano}^{-1}$). (Adaptado IPCC, 2001). 10	
Tabela 2.3: Concentração em número de aerossol em diferentes locais.....	13
Tabela 2.4: Distribuição lognormal do aerossol por diferentes modos.	16
Tabela 4.1: Especificações de funcionamento do GRIMM.	32
Tabela 4.2: Comprimentos de onda utilizados no <i>Aethalometer</i> AE31.	33
Tabela 4.3: Expoentes de absorção para o carbono negro e poeiras.	35
Tabela 5.1: Critérios de validade na recolha de dados e no cálculo dos parâmetros estatísticos. .	43
Tabela 5.2: Valor limite e período de referência para PM _{2,5} e PM ₁₀	43
Tabela 5.3: Comparação dos diferentes tipos de arquivos meteorológicos.	45
Tabela 6.1: Diâmetro médio numérico e variância das partículas para dias em que ocorreram eventos de poeiras.	69
Tabela 6.2: Diâmetro médio numérico e variância das partículas para dias sob influência de ventos marinhos.....	69
Tabela 6.3: Valores de r_{efetivo} , raio médio volúmico e desvio padrão para o GRIMM e AERONET nos dias em que ocorreram eventos de poeiras.	71
Tabela 6.4: Valores de refetivo, raio médio volúmico e desvio padrão para o GRIMM e AERONET nos dias com influência marítima.	71
Tabela 6.5: Intervalos de tempo escolhidos para o tratamento de dados.	75
Tabela 6.6: Coeficientes de correlação entre o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.3) e o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.5) para cada comprimento de onda.....	82
Tabela 6.7: Coeficientes de correlação entre o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.3) e o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.5) para cada todos os comprimento de onda.	82

Tabela 6.8: Massa total de CN e Fe a partir dos valores horários para dias de transporte de poeiras do deserto e transporte marinho.	86
---	----

Lista de Acrónimos e Símbolos

Acrónimos

AERONET – *Aerosol Robotic Network*

AOD – Espessura Ótica de Aerossóis

CE – Carbono Elementar

CN – Carbono Negro

CNC – Contador de Núcleos de Condensação

CO – Carbono Orgânico

COP – Carbono Orgânico Primário

COS – Carbono Orgânico Secundário

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

D_{ae} - Diâmetro aerodinâmico

D_p – Diâmetro da particular

D_{pg} – Diâmetro geométrico da partícula

GDAS - *Global Data Analysis System*

GEE – Gases com efeito de estufa

HYSPLIT - *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*

IV – Infravermelho

NCEP - *National Centers for Environmental Prediction*

NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*

PM_x – Material Particulado com diâmetro inferior a x

PTS – Partículas Totais em Suspensão

r_{eff} – Raio efetivo da partícula

SPVAR – Variância espacial

TOMS – *Total Ozone Mapping Spectrometer*

UTC - *Coordinated Universal Time*

UV – Ultra Violeta

WHO – *World Health Organization*

ZCIT - Zona de Convergência Intertropical

σ - Desvio Padrão

Símbolos Químicos

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

CaCO_3 - Carbonato de Cálcio

CaO - Óxido de Cálcio

Cl^- - íão Cloreto

Fe_2O_3 – Óxido de Ferro (II) - Hematite

FeO - Óxido de Ferro (I)

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

HNO_3 – Ácido Nítrico

K^+ - íão Potássio

Mg^{2+} - íão Magnésio

MgCO_3 - Carbonato de Magnésio

Na^+ - íão Sódio

NH_3 – Amónia

NH_4^+ - íão Amónia

NO_3^- - íão Nitrato

NO_x – Óxidos de Azoto

O_3 – Ozono

OH^\cdot - Radical Hidroxilo

SiO_2 - Dióxido de Silício

SO_2 – Dióxido de Enxofre

SO_4^{2-} - ião Sulfato

1. Introdução

A temática dos aerossóis presentes na atmosfera tem sido um assunto bastante debatido, nomeadamente devido aos seus efeitos na saúde humana e no clima.

Sabe-se que grandes quantidades de poeiras minerais são transportadas ao longo de regiões áridas e introduzidas na atmosfera sob condições meteorológicas favoráveis. Os desertos são uma das principais fontes naturais de aerossóis (sob a forma de poeiras minerais).

Quando as partículas são introduzidas na atmosfera, estas interagem com a radiação solar, podendo ocorrer fenómenos de absorção ou dispersão causando efeitos diretos (Begum, 2004; Iziomon e Lohmann, 2003; Russell *et al.*, 2002; Savoie *et al.*, 2002; IPCC, 2001; Andreae e Crutzen, 1997; O'Dowd *et al.*, 1997; Kim *et al.*, 1995; Charlson *et al.*, 1992), ou indiretos, já que estas partículas podem participar na formação das nuvens, através do aumento da concentração de núcleos de condensação de nuvens (Laaksonen *et al.*, 2000; Lazaridis *et al.*, 2000). A interação das partículas com a radiação solar pode modular o balanço radiativo da Terra, causando grandes incertezas na avaliação do clima pelos aerossóis. Os fenómenos de absorção e reflexão pelas partículas podem também afetar a estrutura térmica e assim alterar a circulação atmosférica a grandes escalas.

O deserto do Sahara já há muito foi reconhecido como a maior fonte de poeiras do mundo, com uma produção anual de 130 a 5000Tg/ano (Swap *et al.*, 1996; Cakmur *et al.*, 2006; Goudi e Middleton, 2006), tendo uma contribuição de cerca de 50-70% das emissões anuais globais de poeiras (Mahowald *et al.*, 2005). As partículas do Sahara são depositadas tanto no oceano como na superfície terrestre, influenciando o ciclo biogeoquímico do ecossistema terrestre e marinho (Kremling e Streau., 1993; Reichholf, 1986). Quando depositadas no oceano, o ferro (Fe) e o fósforo (P) presente nas partículas são indutores de um crescimento de algas na superfície marinha. O mesmo acontece nas superfícies continentais, onde os constituintes das poeiras servem de nutrientes para o crescimento das plantas. As poeiras minerais podem ainda atuar como neutralizantes da acidez atmosférica, devido às suas propriedades básicas, decorrentes da presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) e de carbonato de magnésio (MgCO_3). As partículas mineiras podem interferir nas medições antropogénicas de material particulado com diâmetro aerodinâmico (D_{ae}) inferior a 10 μm (PM10), feitas pelas estações de monitorização (Rodríguez *et al.*, 2001). As partículas emitidas pelos desertos podem

representar um risco para a saúde humana, principalmente nas regiões vizinhas aos desertos (Yin *et al.*, 2005).

As ilhas de Cabo Verde estão localizadas numa área onde se fazem sentir os episódios de transporte de poeiras do Sahara (Middleton e Goudie, 2001). Devido à sua localização geográfica e à direção que a pluma de poeiras do Sahara toma, as ilhas de Cabo Verde têm sido ao longo dos últimos anos alvo de diversos estudos sobre a influência do deserto do Sahara na Atlântico Norte e Centro. (Jaenicke e Schutz, 1978; Talbot *et al.*, 1986; Moulin *et al.*, 1997; Caquineau *et al.*, 1998; Ratmeyer *et al.*, 1999a; Tanre *et al.*, 2003; Nalli *et al.*, 2005; Stuut *et al.*, 2005; Ansmann *et al.*, 2009; Zipser *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2011).

Neste trabalho pretende-se contribuir para um maior conhecimento sobre as propriedades óticas do aerossol em Cabo Verde e o seu comportamento ao longo do período de medição. É um trabalho que está inserido no projeto CVDust - Aerossóis atmosféricos em Cabo Verde: caracterização sazonal da composição, fontes e transporte, sendo financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia e o Programa Operacional Factores de Competividade (COMPETE) coordenado pela Universidade de Aveiro, tendo sido iniciado um programa de caracterização física e química na ilha de Santiago em Janeiro 2011 e terminado no final de Dezembro de 2011.

2. Os Aerossóis na Atmosfera

2.1. O aerossol e o seu efeito no clima e saúde humana.

As partículas que surgem no ar podem ser de diversos tipos, como, partículas suspensas do solo, fumos resultantes da queima de combustíveis, partículas formadas fotoquimicamente, partículas de sal formadas a partir do *spray* marinho e ainda gotas de água ou partículas de gelo das nuvens atmosféricas (Hinds 1999). Estas partículas microscópicas são exemplos de aerossóis, e aparecem sob a forma de partículas líquidas ou sólidas em suspensão no ar. Os aerossóis podem contribuir para um forçamento radiativo direto, pois absorvem e dispersam a radiação solar e infravermelha na atmosfera. Também alteram os processos de formação das nuvens, através do crescimento da concentração do número de gotas e a concentração de partículas de gelo. A eficiência de precipitação a partir de nuvens pode ser afetada pelos aerossóis, uma vez que podem causar uma diminuição dessa eficiência provocando um forçamento radiativo indireto, devido às alterações nas propriedades das nuvens. Em consequência dos seus tempos de vida curtos, os aerossóis (à exceção dos aerossóis vulcânicos presentes na estratosfera) não contribuem para um aquecimento global a longo termo e por isso não são comparáveis aos gases de efeito de estufa (IPCC, 2001).

Os impactos dos aerossóis no ambiente são vários. Quando concentrados a nível do solo, os seus efeitos podem refletir-se na saúde humana, provocando, por exemplo, infeções respiratórias e cardiovasculares ou até levar à morte (WHO, 2005). Estudos recentes demonstram que as PM₁₀ estão associadas a problemas respiratórios, enquanto as partículas com $D_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}), contribuem para doenças cardiovasculares (Wyzga, 2002). A Figura 2.1 mostra a deposição de partículas, em várias regiões do sistema respiratório em função do diâmetro das partículas.

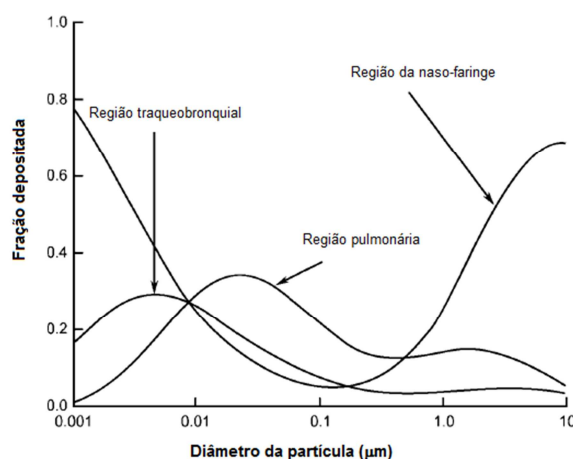


Figura 2.1: Deposição de partículas em diferentes regiões do sistema respiratório (Adaptado de Yeh *et al.*, 1996).

Da Figura 2.1 pode-se verificar a contribuição significativa das PM₁₀ depositadas na região pulmonar e traqueobronquial e por isso não é de surpreender a sua associação a doenças no sistema respiratório. Já as partículas de maior diâmetro ficam depositadas na região da nasofaringe onde são rapidamente expelidas. Ou seja, pode-se afirmar que as partículas mais finas são aquelas que mais contribuem para os efeitos negativos na saúde humana.

2.2. Definição de aerossol e seus parâmetros físicos e químicos.

O termo aerossol pode ser definido como um conjunto de partículas sólidas ou líquidas em suspensão num gás. O aerossol inclui as partículas e o gás em suspensão, que geralmente é o ar (Hinds, 1999). Os aerossóis geralmente estão estáveis na atmosfera por alguns segundos e em alguns casos, esta estabilidade pode ser maior do que um ano. A estabilidade é caracterizada pela capacidade do aerossol permanecer em suspensão e manter a sua integridade. O tamanho, natureza da partícula, a sua concentração e a humidade do ambiente são factores que caracterizam a estabilidade do aerossol. Durante o período que estão na atmosfera, as partículas sofrem diversos processos como o de coagulação, condensação, evaporação e reação química dentro das nuvens, factores que alteram a sua estabilidade. A deposição dos aerossóis pode ser feita via seca (por difusão ou sedimentação) ou húmida (por ação da precipitação). As suas dimensões podem ir de 0,001 a mais de 100 μm . A Figura 2.2 mostra a distribuição por tamanhos do material particulado em suspensão na atmosfera, conforme o modelo, proposto por Whitby e seus colaboradores na década de 70. Estes autores decidiram, de

modo a relacionar a distribuição de tamanhos das partículas com o seu processo de formação, adotar os termos “partículas finas” para partículas com diâmetros (D_p) inferiores a $<2 \mu\text{m}$) e “partículas grosseiras” para (D_p superiores a $>2 \mu\text{m}$). As partículas finas podem ainda ser divididas em dois modos: o modo acumulação ($0,1 < D_p < 2 \mu\text{m}$) e o modo nucleação ($0,001 < D_p < 0,1 \mu\text{m}$). Assim no modo de nucleação temos os aerossóis que se formam principalmente através de processos de conversão gás-partícula, no modo acumulação o aerossol é formado por condensação ou coagulação e no modo de partículas grosseiras é formado essencialmente por processos mecânicos.

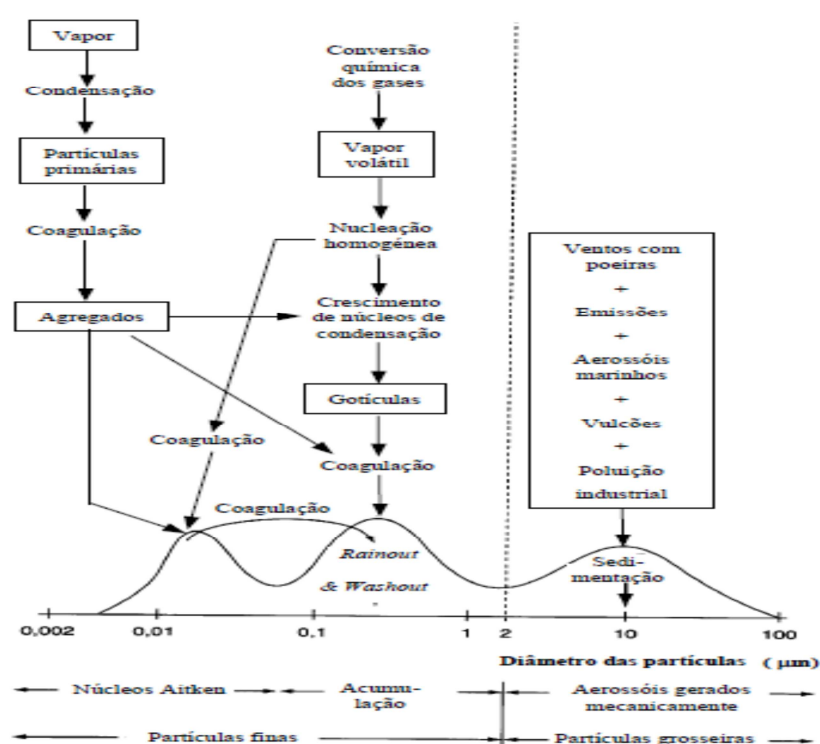


Figura 2.2: Distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico (Adaptado de Whitby e Sverdrup, 1980)

O tamanho das partículas torna-se assim o parâmetro mais importante na caracterização do comportamento dos aerossóis. Todas as propriedades dos aerossóis estão dependentes do seu tamanho, sendo que em alguns casos esta dependência é extremamente importante (Hinds, 1999). Outro parâmetro importante nos aerossóis é a sua forma, em que normalmente as partículas líquidas de aerossol são esféricas, no entanto as partículas sólidas de aerossol já apresentam formas complexas. Para se contornar esta situação, atribui-se um diâmetro equivalente, que não é mais do que o

diâmetro de uma esfera, que tem o mesmo valor de uma propriedade física particular, como é o caso de uma partícula irregular. Por fim, o último parâmetro é a densidade da partícula, que se expressa em massa por unidade de volume de partícula. Este é um parâmetro importante na previsão da mecânica das partículas e nos ciclos de vida dos aerossóis, tanto na atmosfera como no sistema respiratório (Seinfeld e Pandis, 1998). A densidade, o tamanho e a transparência, afetam indiretamente as propriedades óticas das partículas, uma vez que, podem levar ao aumento ou diminuição do índice refrativo.

A nível químico, há uma série de constituintes químicos que contribuem para a massa do aerossol atmosférico, desde sulfatos (SO_4^{2-}), contribuinte importante para o aerossol atmosférico continental e que resulta essencialmente da conversão gás-partícula do dióxido de enxofre (SO_2), o amoníaco (NH_4^+) é produzido maioritariamente a partir da neutralização da amónia (NH_3) com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Outro contribuinte para os aerossóis continentais é o nitrato (NO_3^-), que resulta da reação do ácido nítrico (HNO_3) com NH_3 .

No meio marinho, os principais contribuintes para a massa dos aerossóis inorgânicos são os iões de sódio (Na^+), cloreto (Cl^-), magnésio (II) (Mg^{2+}), sulfato, potássio (K^+) e cálcio (Ca^{2+}), que provêm do sal marinho através das bolhas que se formam à superfície (Wallace e Hobbs, 2006).

Além dos compostos já referidos, é também importante referir os compostos de carbono orgânico (CO) e elementar (CE), alguns metais de transição e materiais da crosta terrestre, além dos iões de hidrogénio, água e por fim as partículas orgânicas biogénicas (Seinfeld e Pandis, 2006).

2.3. Ciclo de vida do aerossol

Uma partícula passa por várias etapas desde a sua emissão ou formação, residência e remoção na atmosfera. Estas partículas podem ser emitidas diretamente para a atmosfera ou formadas *in situ* como é o caso da conversão gás-partícula. Uma vez na atmosfera, estas partículas estão sujeitas a processos físicos e químicos, que alteram a sua forma, tamanho, número e composição química, sendo que estes parâmetros afetam diretamente o tempo de residência. Por exemplo, partículas com diâmetro inferior a $0,01\ \mu\text{m}$ podem ter tempos de residência ≤ 1 dia e a sua remoção pode ser feita através de mecanismos de difusão e coagulação. As partículas com diâmetro $\geq 20\ \mu\text{m}$, também podem ter tempos de residência ≤ 1 dia, no entanto, os processos de remoção podem ser por via de sedimentação, impacto na superfície (estes dois processos dá-se o nome de deposição seca) e ainda através da precipitação (deposição húmida). As partículas com

maior tempo de residência na atmosfera (pode chegar às centenas de dias na troposfera superior) são as que estão compreendidas entre os diâmetros 0,2-2 μm . Isto deve-se ao facto, destas partículas resultarem dos mecanismos de coagulação, sendo que a deposição por sedimentação é ineficiente nesta gama de tamanhos (velocidade de sedimentação e mobilidade browniana baixas). Deste modo, os processos mais eficazes de remoção destas partículas são por precipitação e impacto, onde o tempo de residência pode rondar os 10 dias, o equivalente ao tempo de residência da água na atmosfera.

2.4. Fontes de aerossóis

Existe uma grande dificuldade em avaliar o poder de uma fonte de aerossóis, ao contrário por exemplo das várias fontes de Gases de Efeito de Estufa (GEE). Muitos dos aerossóis presentes na atmosfera, não são emitidos diretamente, mas sim formados na atmosfera a partir de gases precursores, como é o exemplo dos sulfatos resultantes da queima de combustíveis (IPCC, 2001).

Os aerossóis podem ser classificados como primários ou secundários, dependendo da sua origem e processos de formação.

2.5. Fontes primárias

As fontes primárias de aerossóis podem ser fontes antropogénicas ou naturais. As erupções vulcânicas, *spray* marinho, processos de combustão, agricultura, os desertos, são alguns exemplos de fontes primárias de aerossóis. Na Tabela 2.1 resumem-se as estimativas de emissões de partículas para atmosfera a partir de fontes primárias.

Tabela 2.1: Estimativas de emissões (Tg ano⁻¹) por fontes primárias no ano 2000 (Adaptado IPCC, 2001).

Fontes primárias			
	Hemisfério Norte	Hemisfério Sul	Global
Aerossol Carbonoso			
Matéria Orgânica (0-2 µm)			
Queima de biomassa ^a	28	26	54
Combustíveis fósseis ^b	28	0,4	28,4
Partículas biogénicas (>1µm) ^c			56
Carbono Negro (0-2 µm)			
Combustão de biomassa ^a	2,9	2,7	5,6
Combustíveis fósseis ^a	6,5	0,1	6,6
Aviação ^d	0.005	0.0004	0.0054
Poeiras de origem industrial, etc. ^e	-	-	100
Sal marinho ^f			
D _p <1 µm	23	31	54
1<D _p <16 µm	1420	1870	3290
Total	1440	1900	3340
Poeiras minerais / Solo ^g			
D _p < 1 µm	90	17	107
1<D _p <2 µm	240	50	290
2<D _p <20 µm	1470	282	1752
Total	1800	349	2149

a) Lioussé *et al.*, 1996, Scholes e Andreae 2000.

b) Cooke *et al.*, 1999, Penner *et al.*, 1993.

c) Penner (1995).

d) IPCC (2001).

e) Wolf e Hidy (1997), Andreae (1994).

f) Gong *et al.*, 1998.

g) Ginoux *et al.*, 2001.

Os dados fornecidos pela tabela, demonstram a grande influência das poeiras minerais e do sal marinho para a massa total de partículas emitida para a atmosfera. Como seria de prever, a contribuição do sal marinho é maior no Hemisfério Sul devido à área coberta por mar ser maior que no Hemisfério Norte. O Hemisfério Norte é aquele que mais contribui na emissão das poeiras minerais, e além de haver maior percentagem de área continental neste hemisfério, a influência dos desertos que se encontram a norte do continente africano, como é o caso do deserto do Sahara é muito significativa. Da tabela ainda é possível observar a forte contribuição dos combustíveis fósseis no Hemisfério Norte, devido ao facto de ser neste hemisfério onde se concentram as maiores atividades que utilizam este recurso natural.

2.5.1. Poeiras minerais

Para o corrente trabalho as poeiras minerais têm um interesse relevante. O solo é um dos principais contribuintes de aerossóis no planeta (IPCC, 2001), com maior incidência nas regiões subtropicais e tropicais. Estas poeiras têm como principais fontes os desertos, zonas áridas, regiões onde a vegetação foi reduzida devido à ação humana, ou ainda lagos de leito seco. O facto de existirem desertos, como o Sahara, Gobi e Taklamakan no Hemisfério Norte faz com que este hemisfério tenha as maiores fontes de poeiras, ao contrário do Hemisfério Sul que, apenas se reduz aos desertos australianos. Hoje em dia estima-se que mais de 50% das poeiras emitidas para a atmosfera resultam do desgaste do solo, devido às atividades humanas, segundo Tegen *et al.*, (1995), no entanto estas estimativas são bastante incertas. Os fenómenos climáticos podem ter um papel preponderante no transporte de poeiras, como é o caso dos anos em que ocorre o *El Niño*, em que o transporte de poeiras do Sahara para os Barbados aumenta, como demonstra Prospero *et al.*, (1986), ao passo que o transporte de poeiras para o Mediterrâneo e o Atlântico Norte está correlacionado com as oscilações do Atlântico Norte (Moulin *et al.*, 1997). Ainda para o caso em estudo, o transporte de poeiras em Cabo Verde pode ocorrer durante um ano inteiro, mas tem origem principalmente durante os períodos do Harmatão.

O Harmatão é um fenómeno que ocorre sazonalmente, entre Novembro e Março e é caracterizado por ventos que sopram a Noroeste do Norte de África e que pode transportar consigo poeiras do deserto do Sahara.

A Figura 2.3, representa a distribuição média anual de emissões de poeiras com $D_p < 2\mu\text{m}$, podendo verificar-se a forte influência das regiões mais áridas do globo neste tipo de emissões.

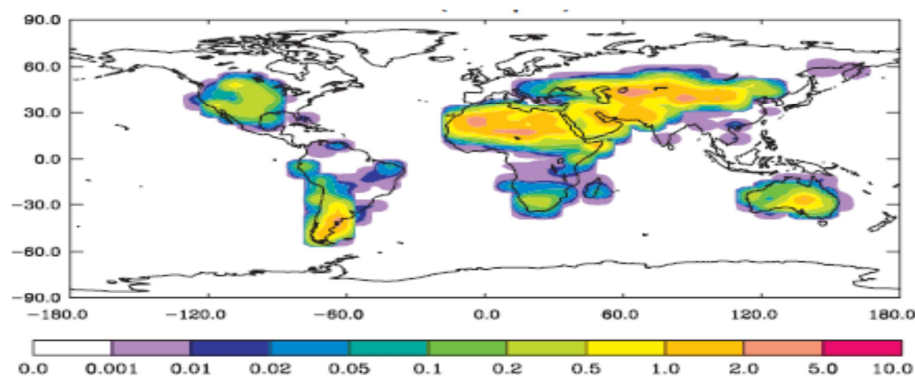


Figura 2.3: Distribuição média anual das emissões de poeiras ($\text{kg.km}^{-2}.\text{h}^{-1}$) para $D_p < 2\mu\text{m}$.
(Fonte: IPCC 2001).

2.6. Fontes secundárias

Uma parte dos aerossóis pode resultar da condensação de gases (conversão gás-partícula) ou ainda de mecanismos de nucleação. Gases como o dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de azoto (NO_x) são importantes precursores de aerossóis de sulfato e de nitrato. Estes precursores de aerossóis têm origem essencialmente em fontes antropogénicas, como é o caso das indústrias e zonas urbanas. Já em atmosferas rurais, a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) pela vegetação, atua como precursor de aerossóis orgânicos, que são formados através de processos de condensação de COV's emitidos pela exsudação das plantas.

Na Tabela 2.2 resume-se as estimativas da produção de aerossol secundário. As medições foram feitas por diversos autores.

Tabela 2.2: Estimativas de produção de aerossol secundário (Tg ano^{-1}). (Adaptado IPCC, 2001).

Emissões secundárias			
	Hemisfério Norte	Hemisfério Sul	Global
Sulfatos (como NH_4HSO_4)^a	145	54	199
Antropogénico	106	15	122
Biogénico	25	32	57
Vulcânico	14	7	21
Nitrato (como NO_3^-)^a	14,6	3,5	18,1
Antropogénico	12,4	1,8	14,2
Natural	2,2	1,7	3,9
Compostos orgânicos	8,35	7,85	16,2
COV antropogénicos ^a	0,15	0,45	0,6
COV biogénicos ^b	8,2	7,4	15,6

a) IPCC (2001)

b) Griffin *et al.*, 1999^a e Penner *et al.*, 1999.

A tabela mostra que a contribuição de aerossóis secundários como nitrato ou sulfato é maior no Hemisfério Norte que no Hemisfério Sul, principalmente a nível antropogénico, devido ao facto de haver uma maior concentração de atividades humanas neste hemisfério.

2.7. Carbono elementar

Uma parte da fração carbonosa existente no ambiente pode consistir em carbono elementar (CE), conhecido também por carbono negro (CN) ou carbono grafítico, as diferenças estão relacionadas com o tipo de técnica de análise aplicada (Petzold e Niessner, 1995). O CE é emitido para a atmosfera principalmente através de processos de combustão incompleta, como a queima de combustíveis fósseis (veículos) e a queima de biomassa (queimadas a céu aberto, queima em lareiras domésticas e fogos florestais), (Mulhbaier e Williams, 1982; Brown *et al.* 1989). Segundo Nunes e Pio (1993) e Venkataraman e Friedlander (1994b), em áreas poluídas a massa de CE pode distribuir-se por dois modos: $0,05 < D_{ae} < 0,12 \mu\text{m}$ (modo I) e $0,5 < D_{ae} < 1 \mu\text{m}$ (modo II). O modo I é o que representa a maior percentagem de CE e resulta das fontes de combustão. Por outro lado, o modo II resulta da acumulação dos produtos dos aerossóis secundários em partículas de aerossol primário, resultando num crescimento. A afirmação é suportada pelo facto de existirem componentes líquidos no modo II.

As consequências da presença de CE na atmosfera podem ser várias, como a redução da visibilidade e ainda afeta uma série de processos atmosféricos relacionados com o clima (Ramanathan e Carmichael, 2008). A presença de compostos com alta capacidade de absorção radiativa pode levar à extinção da radiação visível e infravermelha. Em ambientes poluídos, a presença destes compostos revela-se através da cor acastanhada do céu e visibilidade reduzida. A deposição de CE ou qualquer material de absorção radiativa, em superfícies cobertas por neve ou gelo podem reduzir o albedo à superfície tão drasticamente, que a chegada da Primavera pode ser acelerada. A alta capacidade do CE absorver a luz provoca um aumento da temperatura da atmosfera, mudando o seu balanço radiativo (Crutzen e Andreae, 1990).

Devido aos seus tamanhos ultrafinos, o CE afeta também a saúde humana, já que estas partículas são facilmente inaláveis havendo a probabilidade de ficarem depositadas nos pulmões ou outras vias respiratórias contribuindo para doenças deste tipo (Ackermann-Liebrich *et al.*, 1997).

2.8. Carbono Orgânico

Outra fração de aerossol carbonoso encontrada no ambiente é a fração de carbono orgânico (CO). O carbono orgânico primário (COP) é constituído por uma série de compostos orgânicos, que podem ser emitidos para atmosfera diretamente, através da

combustão (pirogénico), produtos comerciais, combustíveis fósseis e ainda fontes biogénicas (Seinfeld e Pandis, 2006).

O carbono orgânico secundário (COS) é formado na atmosfera através das reações, entre gases orgânicos e agentes oxidantes como o ozono (O_3), radicais hidroxilo (OH°) e radicais de nitrato (NO_3°). Alguns destes produtos têm uma baixa volatilidade e condensam nas partículas de modo a estabelecer um equilíbrio entre o gás e o aerossol.

As técnicas que visam diferenciar o CO do CE ainda requerem melhoramentos (Heintzenberg *et al.*, 1997). A utilização de um método termo ótico que mede a quantidade de carbono presente numa amostra de aerossol (utilizando um filtro de quartzo) em função da temperatura, requer cuidados, uma vez que é preciso ter em conta o fenómeno da pirólise de alguns componentes orgânicos e que é impossível evitar. Além disso também é necessário ter cuidado com outras espécies que podem interferir com a amostra, (Reid *et al.*, 1998a; Martins *et al.*, 1998).

2.9. Contaminação das poeiras minerais

As poeiras absorvem principalmente a luz na região do ultravioleta e visível devido à presença da hematite (Fe_2O_3), que é transportada a longas distâncias (Afeti e Resch, 2000), onde podem interagir com outras espécies, como, compostos carbonosos (carbono negro e carbono orgânico), onde a sua proveniência já foi descrita. Estes compostos carbonosos interagem principalmente com as poeiras minerais que se encontram no modo de acumulação (Lioussse *et al.*, 1996). Esta mistura ocorre essencialmente, quando as poeiras minerais passam por zonas poluídas. A mistura resulta numa alteração da morfologia, composição química, higroscopia e núcleos de condensação da partícula. Estas alterações fazem com que as propriedades óticas e o *forcing* radiativo sejam diferentes das poeiras minerais puras, contribuindo para um aumento das incertezas destes parâmetros quando se analisam as poeiras minerais.

2.10. Distribuição das partículas por tamanhos

Por vezes, conhecer os parâmetros como o diâmetro médio da partícula e a sua variância torna-se mais conveniente no estudo do aerossol. Assumindo uma distribuição discreta, com M grupos de partículas com diâmetros D_k e concentração numérica N_k , em que $k = 1, 2, 3, \dots, M$, obtém-se a concentração total de partículas numérica através da equação 2.1,

$$\text{Equação 2.1} \quad N_t = \sum_{k=1}^M N_k$$

O seu diâmetro médio, $\overline{D_p}$, é representado na equação 2.2,

$$\text{Equação 2.2} \quad \overline{D_p} = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^M N_k D_k$$

E a variância, σ^2 correspondente define-se por,

$$\text{Equação 2.3} \quad \sigma^2 = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^M N_k (D_k - \overline{D_p})^2$$

Um aumento da variância significa um aumento da dispersão na distribuição em torno do valor médio.

A Tabela 2.3 representa um sumário de concentrações numéricas típicas obtidas para diferentes locais.

Tabela 2.3: Concentração em número de aerossol em diferentes locais.

Local	Concentração (cm ⁻³)
Cidade ⁽¹⁾	147000 (média)
Rural ⁽¹⁾	1050 (média mínima)
Oceano Atlântico (30°-40° N) ⁽²⁾	520 (média)
Este do Oceano Atlântico ⁽³⁾	200 (média)
Crater Lake (Oregon, EUA) ⁽⁴⁾	700 (condições de subsidência) 1000-2000 (condições normais)
Havai (3050m) ⁽⁵⁾	600
Sahara (em diferentes locais) ⁽⁶⁾	250-2600 (silicatos)
Costa Oeste Africana ⁽⁷⁾	80-600 (silicatos) 800-2000 (durante tempestades de areia)
Noroeste Africano ⁽⁷⁾	400-900 (silicatos)

(1) Landsberg, 1938

(2) Hogan, 1968

(3) Day, 1955

(4) Junge *et al.*, 1969

(5) Bullrich *et al.*, 1966

(6) D'Almeida *et al.*, 1991

(7) Schutz *et al.*, 1989

2.10.1. Distribuição de tamanhos lognormal

A maior parte dos aerossóis são poli dispersos e a grandeza do tamanho das partículas pode variar consideravelmente. Deste modo, recorre-se às propriedades estatísticas para caraterizar a distribuição por tamanhos das poeiras minerais. Normalmente nos estudos sobre aerossóis atmosféricos, o mais conveniente é representar as partículas através de uma distribuição lognormal (Seinfeld e Pandis, 2006).

A equação 2.4 que descreve a distribuição lognormal por tamanhos é dada por,

$$\text{Equação 2.4} \quad \frac{dN}{d\ln D_p} = \frac{N_t}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp \left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right)$$

Onde N_t é a concentração total numérica do aerossol, \bar{D}_{pg} é o diâmetro mediano geométrico da partícula e σ_g o desvio padrão geométrico. Estes são os três parâmetros que compõem uma distribuição por tamanhos lognormal. Do mesmo modo é possível obter uma distribuição de tamanhos em termos de área, equação 2.5, ou, volúmica equação 2.6, onde se pode diferenciar o seu diâmetro médio e respetivo desvio padrão.

$$\text{Equação 2.5} \quad \frac{dS}{d\ln D_p} = \frac{\pi D_p^2 N_t}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp \left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right)$$

$$\text{Equação 2.6} \quad \frac{dV}{d\ln D_p} = \frac{\pi D_p^3 N_t}{6(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp \left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right)$$

O diâmetro mediano volúmico pode ser obtido recorrendo à seguinte equação,

$$\text{Equação 2.7} \quad \ln d_v = \frac{\int_{D_{pmin}}^{D_{pmax}} \ln D_p \frac{dV(D_p)}{d\ln D_p} d\ln D_p}{\int_{D_{pmin}}^{D_{pmax}} \frac{dV(D_p)}{d\ln D_p} d\ln D_p}$$

E o desvio padrão através da equação 2.8,

$$\text{Equação 2.8} \quad \sigma_v = \sqrt{\frac{\int_{D_{pmin}}^{D_{pmax}} (\ln D_p - \ln d_v)^2 \frac{dV(D_p)}{d\ln D_p} d\ln D_p}{\int_{D_{pmin}}^{D_{pmax}} \frac{dV(D_p)}{d\ln D_p} d\ln D_p}}$$

A Figura 2.4 mostra as distribuições típicas em termos de concentração numérica e volúmica.

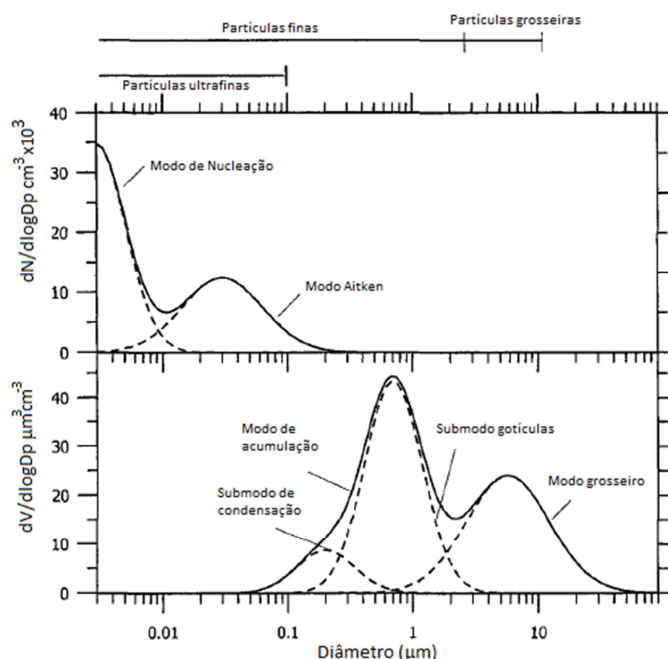


Figura 2.4: Distribuição de partículas atmosféricas por diferentes modos, concentração numérica (acima) e concentração volúmica (abaixo) (Adaptado de Seinfeld e Pandis 2006).

A figura demonstra que é para diâmetros inferiores a $0,1 \mu\text{m}$ que se situam as maiores concentrações numéricas de partículas, onde se encontram os modos de nucleação, já descrito acima, e o modo de Aitken. É importante frisar que a concentração numérica de partículas com diâmetros superiores a $0,1 \mu\text{m}$, as que mais contribuem para a massa de aerossol, é muito reduzida.

Por outro lado, a distribuição volúmica por tamanhos é dominada essencialmente por dois modos: modo acumulação e o modo grosseiro.

Muitas vezes as distribuições por tamanhos dos aerossóis resultam da soma de n distribuições longnormal. Alguns resultados podem ser observados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Distribuição lognormal do aerossol por diferentes modos.

	Modo I			Modo II			Modo III		
Tipo	N (cm ⁻³)	Dp (μm)	logσ	N (cm ⁻³)	Dp (μm)	logσ	N (cm ⁻³)	Dp (μm)	logσ
Urbano	99300	0,013	0,245	1110	0,014	0,666	36400	0,05	0,337
Marinho	133	0,008	0,657	66,6	0,266	0,210	3,1	0,58	0,396
Rural	6650	0,015	0,225	147	0,054	0,557	1990	0,084	0,266
Continental	3200	0,02	0,161	2900	0,116	0,217	0,3	1,8	0,380
Troposfera livre	129	0,007	0,645	59,7	0,250	0,253	63,5	0,52	0,425
Polar	21,7	0,138	0,245	0,186	0,750	0,300	0,0003	8,6	0,291
Deserto	726	0,002	0,247	114	0,038	0,770	0,178	21,6	0,438

Fonte: Jaenicke, (1993)

Outra maneira muito comum de descrever a distribuição de tamanhos do aerossol é através do seu raio efetivo (r_{eff}) que é o raio ponderado por área médio dado pela seguinte equação,

$$\text{Equação 2.9} \quad r_{eff} = \frac{\int r^3 \frac{dN}{d \ln r} d \ln r}{\int r^2 \frac{dN}{d \ln r} d \ln r}$$

Este parâmetro torna-se importante para comparação com outras medições realizadas, por exemplo Todd *et al.*, (2007), obtiveram um r_{eff} de 1.66 μm em medições realizadas na Depressão do Bodélé.

3. O aerossol norte africano

3.1. Mecanismos de produção, transporte e remoção das poeiras minerais da atmosfera

A erosão eólica é um processo que ocorre por ação do vento resultando na remoção de partículas de tamanho reduzido à superfície. Este tipo de erosão pode ocorrer em campos desérticos, onde são retiradas as partículas de menor dimensão (areia e silte) permanecendo o material rochoso, que também acaba por se desgastar pela ação eólica quando esta transporta consigo material particulado (abrasão). O desgaste permanente destes locais leva à formação de bacias desérticas ou “*blowouts*”. Os mecanismos de movimento das partículas durante a erosão eólica diferem devido aos diferentes tamanhos. Bagnold (1941) após a realização de experiências feitas em túnel de vento classificou o movimento das partículas em três modos: suspensão, saltação e *creep*. No modo suspensão, as partículas de menor tamanho levantam facilmente e são transportadas na atmosfera, ficando suspensas no ar devido à sua baixa velocidade terminal. Geralmente são as partículas com tamanhos inferiores a 20 μm que ficam mais tempo em suspensão, e deste modo estão associadas ao transporte a longo termo. No entanto, durante as tempestades de poeiras, as partículas com tamanhos compreendidos entre 20 μm e 70 μm também podem ficar em suspensão por algum tempo e além disso, podem ser levadas para grandes altitudes, aumentando o período de transporte. O modo de saltação, como o próprio nome indica, as partículas movimentam-se na direção do vento aos saltos, estando estes saltos dependentes da velocidade do vento, e das propriedades da partícula, como o tamanho e a densidade. Este é um mecanismo muito importante uma vez que contribui para a formação e evolução dos mares de areia, dunas, ondulações de areia e ainda barreiras naturais. Os tamanhos das partículas estão compreendidos entre 70 a 500 μm . Por último, o modo *creep* é caracterizado pela dificuldade das partículas essencialmente com tamanhos maiores que 500 μm se moverem. Para estas partículas se moverem ao longo da superfície são necessários ventos fortes, com velocidades maiores do que 16 km/h ou através do impacto das partículas em saltação.

A remoção das poeiras da atmosfera pode ser realizada por dois mecanismos: deposição seca e deposição húmida. As poeiras minerais são depositadas por via seca através de processos de difusão molecular e turbulenta e ainda através da sedimentação gravitacional. Normalmente é o mecanismo mais frequente na deposição das partículas

perto do local de emissão. Na deposição húmida a remoção é feita através da precipitação. As partículas podem ser removidas através de dois processos durante a precipitação: quando presentes ao nível das nuvens, podem ficar retidas dentro das gotículas por condensação de vapor de água, ou, quando se encontram abaixo das nuvens, podem ser colhidas pelas gotículas quando estas precipitam (Shao, 2008).

3.2. Produção e origem das poeiras minerais no Norte de África

A produção de poeiras minerais pode ser diferente no território africano, assim como nas diferentes estações do ano.

A Figura 3.1 mostra as concentrações de poeiras no Verão e no Inverno quantificadas pelo *Total Ozone Mapping Spectrometer Aerosol Index* (TOMS AI), além dos vetores da velocidade do vento a 925hPa, no continente africano. É possível observar que durante o Verão, a produção de poeiras é mais intensa.

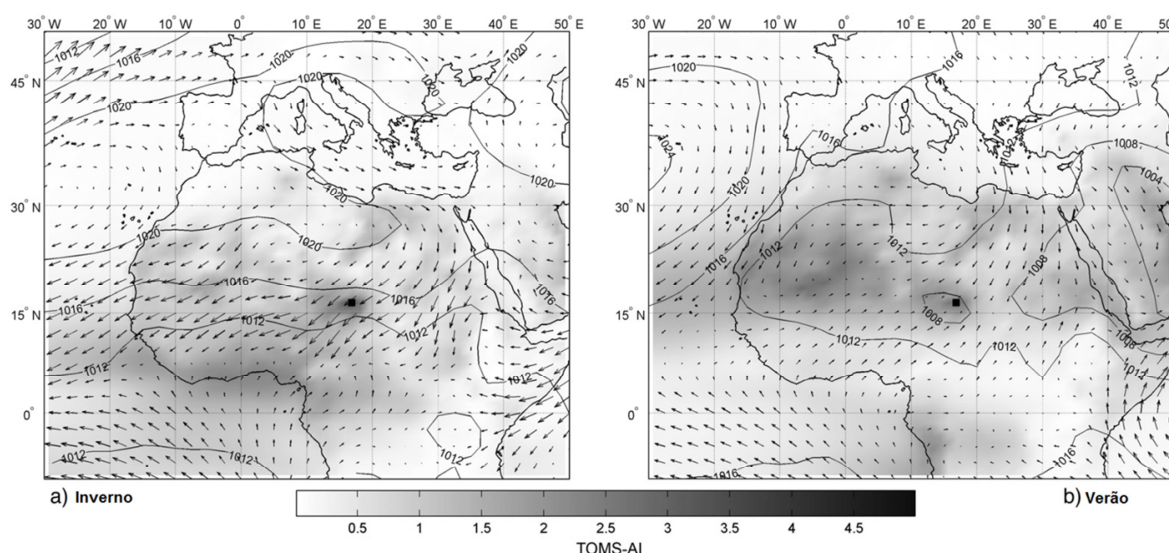


Figura 3.1: Concentração média anual de poeiras atmosféricas quantificadas pelo TOMS AI *aerosol index* (adimensional) e os vetores do vento a 925 hPa no Inverno (Dezembro-Fevereiro) e Verão (Junho a Agosto) durante os anos de 1978-1993 (Adaptado de Schwanghart *et al.*, 2007).

O Oceano Atlântico, que banha esta região recebe todos os anos a maior carga de poeiras em comparação com outras áreas marinhas. Na Figura 3.2 estão representadas as principais regiões que atuam como fontes emissoras de poeiras minerais no Norte de África. As poeiras transportadas são essencialmente constituídas por compostos oxidados como por exemplo: dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (I) (FeO), óxido de ferro (II) Fe_2O_3 , óxido de cálcio (CaO) e ainda carbonatos como o

carbonato de cálcio (CaCO_3) e o carbonato de magnésio (MgCO_3) principais constituintes da crosta terrestre (Morales, 1986), com origem sobretudo em regiões desabitadas do deserto do Sahara (Jickells e Spokes, 2001). A Depressão do Bodélé no Chade corresponde a uma das maiores fontes de poeiras minerais devido aos fortes ventos que se fazem sentir a baixas altitudes, mais forte no mês de Janeiro e mais fraco no mês de Julho, causando o transporte das poeiras presentes na superfície (Washington e Todd, 2005). A este fenómeno dá-se o nome de *Low-Level Jet* (LLJ).

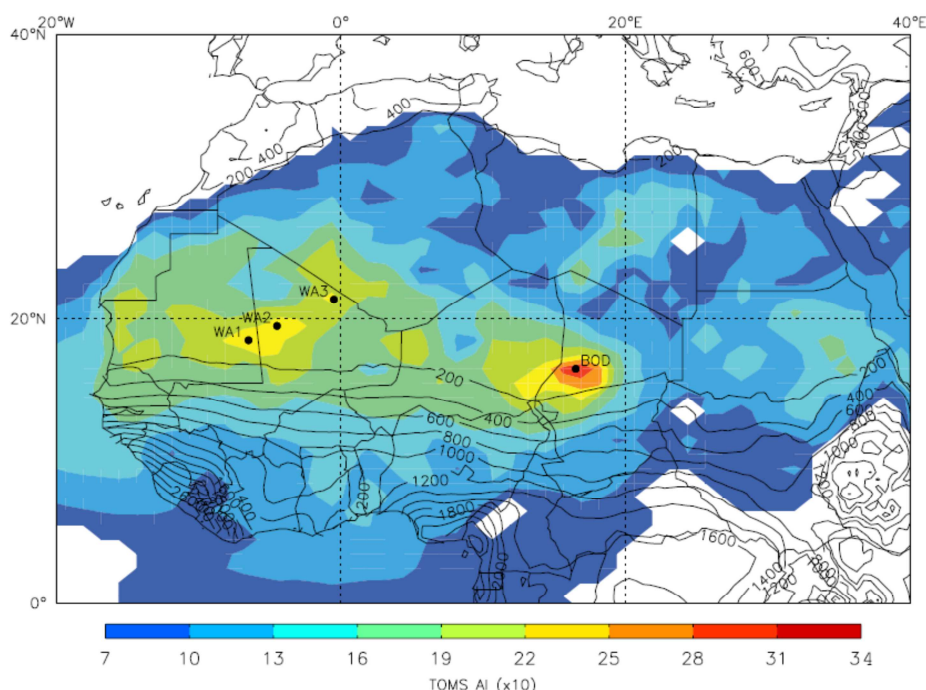


Figura 3.2: Concentrações médias de poeiras representadas a cor pelo TOMS AI (adimensional) (Fontes de poeira principais: WA1, WA2, WA3 e BOD) com dados recolhidos de (1980-1992), as isolinhas representam a precipitação média (1961-1990) (Fonte: Engelstaedter e Washington (2007a)).

3.3. Tipo de poeiras emitidas a partir dos desertos norte africanos

As poeiras que são emitidas anualmente dependem do tipo de solo, ou seja as diversas fontes emitem poeiras com composição mineralógica diferente. Por exemplo, Claquin *et al.*, (1999) estima uma variação significativa da composição do solo entre a região do Sahara e do Sahel. A composição do solo nestas regiões pode variar como é o caso da ilite, caulinite, esmectite e calcite. O mesmo autor estimou também que o conteúdo de hematite é maior na região do Sahel em comparação com o Sahara. Noutro estudo elaborado por Chiapello *et al.*, (1997) verificaram em amostras de poeiras

minerais colhidas em Cabo Verde, que o conteúdo de cálcio e o rácio sílica/alumínio aumentava à medida que as fontes emissoras de poeiras mudavam da região do Sahel para o noroeste do deserto do Sahara. Através de medições de poeiras em terra, em conjugação com imagens de satélite e modelação de trajetórias retrógradas em Cabo Verde e Barbados, Caquineau *et al.*, (2002) mostraram que o rácio de ilite/kaolinite variava entre as diferentes fontes, sendo que, este rácio aumentava no noroeste do Sahara em relação ao Sahel e o Este do Sahara. Outros estudos realizados demonstram que o Sul do Sahara e o Sahel são regiões ricas em óxidos de ferro principalmente na forma de goethite e hematite, ao passo que a depressão do Bodélé é muito pobre em óxidos de ferro (Kandler *et al.*, 2007; Formenti *et al.*, 2008).

Estes estudos revelam que há uma grande variação na composição mineralógica nas diferentes fontes de poeiras na região do Norte de África. Por isso, se se associar este facto às variações meteorológicas que se verificam nas diferentes estações do ano, é de prever que, num determinado local, a origem das poeiras possa ser identificada na sua composição mineralógica.

3.4. Transporte e eventos de poeiras do Sahara

Segundo McTainsh e Walker (1982), todos os anos durante o período de Novembro a Março, a região Oeste do continente africano é geralmente afetada pelos ventos secos de norte/nordeste e que transportam consigo enormes quantidades de poeiras, com origem no deserto do Sahara. Este fenómeno é usualmente conhecido como o Harmatão. Durante este período, esta região africana é caracterizada pelos altos níveis de poeiras, assim como as temperaturas quentes de dia e frias à noite. A vegetação acaba por secar ou morrer e por isso, os fogos florestais tendem a aumentar, afetando negativamente a visibilidade (Bertrand *et al.*, 1974). Geralmente o Harmatão estende-se até ao golfo da Guiné, onde se encontra com a monção do sudoeste, de onde provêm ventos alísios do sul/sudeste do equador. Os ventos de norte/nordeste e sul/sudeste tendem a convergir ao longo da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). A ZCIT altera a sua posição durante o ano. No Inverno está localizada mais a sul, enquanto no Verão está localizada mais a norte. Isto obviamente tem implicações a nível do transporte das poeiras dos desertos. Por exemplo, durante o Verão, as poeiras minerais podem chegar até ao continente norte-americano uma vez que os ventos se dirigem essencialmente na direção oeste, e no Inverno com a descida da ZCIT as poeiras podem chegar ao continente sul-americano uma vez que os ventos se dirigem para sudoeste.

O transporte de poeiras a longas distâncias requer uma rápida movimentação das partículas para altitudes elevadas, que podem ser compreendidas entre 1-5 km acima do Oceano Atlântico (Fung *et al.*, 2000). Os tamanhos destas poeiras podem ser de $\sim 3 \mu\text{m}$, já que durante o transporte as partículas mais grosseiras são removidas da atmosfera pelas forças gravitacionais como já foi descrito. Durante o dia, devido à turbulência presente na atmosfera (instabilidade atmosférica), as partículas podem ser transportadas a longas distâncias e durante a noite, estas ficam estabilizadas na atmosfera devido à inversão térmica (estabilidade atmosférica). Na Figura 3.3, mostram-se as concentrações mássicas em função do diâmetro da partícula em três locais diferentes: Ilha do Sal, que pertence ao arquipélago de Cabo Verde, ao largo da costa de África. Os Barbados e Miami, estes localizados no continente americano. Pode-se verificar que o diâmetro das partículas e a sua concentração mássica é maior em Cabo Verde do que nos outros dois locais, uma vez que se encontra mais perto da origem das poeiras do deserto do Sahara. A distribuição por tamanhos das partículas nos Barbados e em Miami não difere muito entre si, o que sugere que as partículas sofrem os mecanismos de remoção, principalmente ao saírem do continente africano.

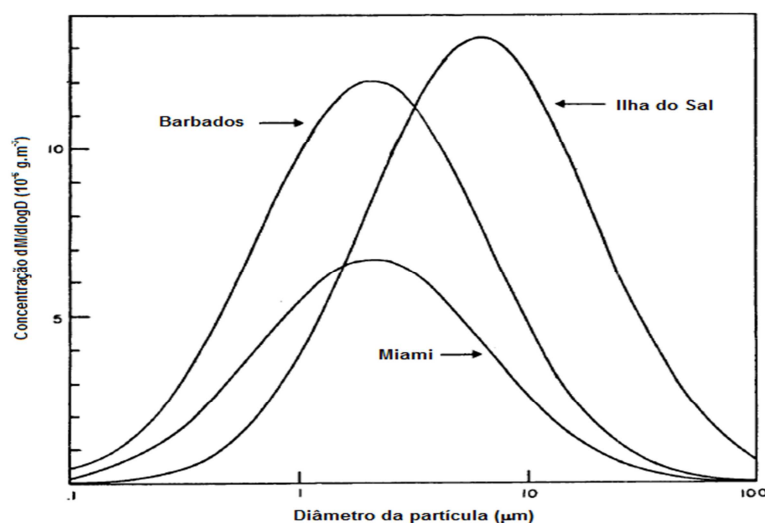


Figura 3.3: Distribuição por tamanhos da concentração do aerossol na Ilha do Sal, Barbados e Miami (Adaptado de Prospero, 1981).

4. Métodos de medição de aerossóis

4.1. Introdução

Devido às diversas características do aerossol, torna-se necessário para a sua medição, métodos, que forneçam o máximo de informação possível, com qualidade e dentro dos recursos orçamentais disponíveis. Nas últimas décadas, tem havido uma grande expansão na quantidade e na sofisticação de equipamentos comerciais para o estudo dos aerossóis. A amostragem de aerossóis pode ser uma atividade muito dispendiosa, no entanto é possível fazer estas amostragens de uma forma mais económica, utilizando métodos mais simples, desde que estes respeitem as normas exigidas.

4.2. Métodos inerciais, centrífugos e gravitacionais

Os métodos inerciais, centrífugos, gravitacionais e térmicos são métodos usados na coleta de partículas para posterior análise ou para a sua classificação por tamanhos. Os métodos inerciais incluem os impactores e os ciclones e são as técnicas mais usadas na amostragem de partículas. As câmaras de sedimentação, que incluem os métodos centrífugos assim como os aparelhos de sedimentação por gravitação são menos usados.

4.2.1. Impactores convencionais

O impactor mais comum consiste num jato contendo aerossol que colide num prato plano. As partículas com diâmetro aerodinâmico maior que o diâmetro de corte do impactor vão deslizar através das linhas de corrente (*streamlines*) e colidir no prato, enquanto as partículas de diâmetro aerodinâmico menor vão seguir as linhas de corrente, não sendo colhidas. Na Figura 4.1 está representado um esquema de um impactor convencional e na Figura 4.2 a curva de eficiência de colheita.

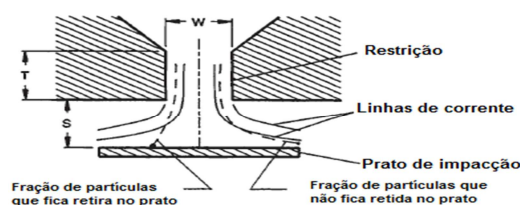


Figura 4.1: Representação de um impactor convencional. (Adaptado de Baron e Willeke, 2001)

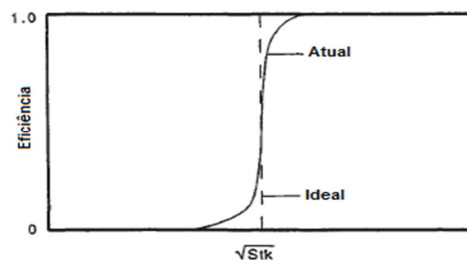


Figura 4.2: Representação da curva de eficiência de um impactor convencional em função da raiz quadrada do número de Stokes.

A curva de eficiência de colheita torna-se então numa característica importante de um impactor. A Figura 4.2 mostra que a eficiência depende do número de Stokes, que é o parâmetro que define se uma partícula colide, ou não, com uma superfície de impacto. A eficiência de recolha descreve-se apenas por uma aproximação curva ideal, pois na realidade, nem todas as partículas maiores que o diâmetro de corte do impactor são colhidas no prato.

Quando é necessário recolher uma amostra de aerossol por diferentes tamanhos e não só uma quantidade menor que um determinado diâmetro, utiliza-se uma série de impactores em série, denominando-se o conjunto por impactor em cascata como mostra a Figura 4.3.

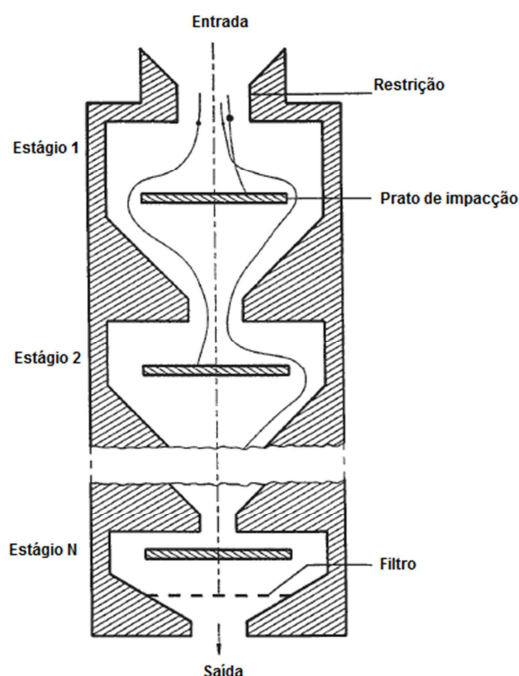


Figura 4.3: Esquema de um impactor em cascata (Adaptado de Baron e Willeke, 2001).

Neste tipo de impactor, o gás que transporta o aerossol é acelerado de estágio em estágio, resultando numa colheita sucessiva de partículas com diâmetros cada vez menores à medida que aumenta o número de estágios. As partículas com um diâmetro inferior ao último prato de impacção são colhidas num filtro final. Os problemas mais comuns associados a este tipo de impactor são o ressalto e a resuspensão. Para evitar estes tipos de problemas, utilizam-se impactores virtuais.

4.2.2. Impactores virtuais

Este impactor diferencia-se do impactor convencional, pelo facto do prato de impacção ser substituído por uma sonda de colheita, como se demonstra a Figura 4.4.

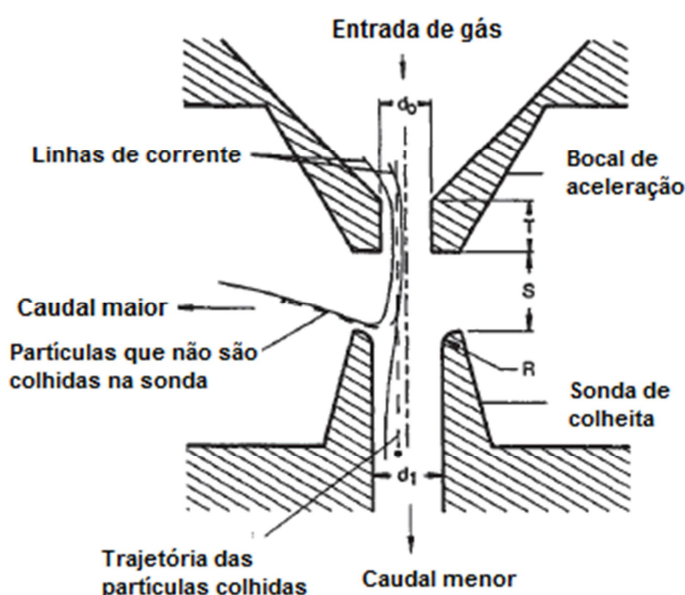


Figura 4.4: Esquema de um impactor virtual. (Adaptado de Baron e Willeke, 2001)

O jato de gás contendo partículas ao sair da restrição sofre um desvio de 90°. No entanto, as partículas maiores acabam por não sofrer este desvio, e seguem em frente, penetrando na sonda de colheita localizada mais adiante. As partículas mais pequenas seguem o desvio efetuado à saída da restrição. Neste impactor existem dois tipos de caudais, o caudal menor que transporta as partículas com diâmetro aerodinâmico maior que o diâmetro de corte do impactor virtual, já o caudal maior transporta radialmente as partículas com diâmetro aerodinâmico menor que o diâmetro de corte do impactor. Por fim, as partículas de ambos os fluxos são depositadas em filtros colocados a jusante.

4.3. Métodos de leitura direta

Ao contrário dos métodos de leitura indireta, os métodos de leitura direta, são usados em situações que as medições em tempo real são importantes, quando:

- 1) O aerossol em questão é perigoso
- 2) É necessário um alerta para altas concentrações.
- 3) É necessário monitorizar um local para avaliar os efeitos provocados pelo ajustamento de um processo, (ex. mudança do combustível numa unidade industrial).

Nestes aparelhos, a amostra de aerossol é aspirada e detetada em tempo real. Existe uma série opções para a deteção e medição direta de aerossóis, sendo todas baseadas na deteção de partículas, de forma individual ou em conjunto, usando um transdutor que fornece um sinal elétrico o qual pode ser lido ou gravado. A maioria destes aparelhos pode distinguir-se em cinco categorias: óticos, elétricos, moleculares, mecânicos e nucleares.

4.3.1. Contador ótico de partículas (OPC)

Um contador ótico de partículas mede o tamanho e a concentração numérica das partículas que compõem o aerossol num determinado intervalo de tamanhos, através da radiação dispersa por cada partícula. Inicialmente, um feixe de luz (monocromático) ou uma lâmpada incandescente incide sobre o fluxo de aerossol que atravessa o instrumento e a radiação dispersa por cada partícula é detetada por um fotodetector e convertida em impulsos elétricos. A concentração numérica é dada pela contagem de impulsos e o tamanho das partículas é dada pela amplitude de um impulso registado.

Antes de proceder às medições, este equipamento requer uma calibração prévia, usando por exemplo um método padrão gravimétrico, pois a precisão de um instrumento de medição em tempo real é afetada pelas variáveis do aerossol como: densidade da partícula, forma, tamanho e o índice refratário das partículas. de dimensão e composição conhecida de modo a obter uma curva de calibração.

4.3.2. Medidores do tamanho aerodinâmico das partículas

Este é um método que parte do princípio, que uma partícula é acelerada quando entra num orifício, sendo posteriormente detetada quando nela incide o feixe de um *laser*. Quando uma partícula é acelerada através de um orifício, tende a ficar para trás em relação ao gás que a transporta, devido à inércia (Wilson e Liu, 1980). A diferença entre a

velocidade da partícula e do gás aumenta com o tamanho e a densidade, já que a inércia depende destas propriedades. Vários instrumentos têm sido usados nas medições da velocidade das partículas para determinar o seu tamanho. O modelo 3320 da TSI, conforme a Figura 4.5, é um deles. Neste modelo, uma amostra de aerossol é introduzida a um caudal de 5 L/min. Desses 5 L/min, 4L/min são removidos, passando por um filtro e introduzidos novamente na corrente como ar filtrado. O restante caudal de 1 L/min passa através da restrição, juntamente com o ar filtrado onde é acelerado. Após ser acelerado, cada partícula passa através de dois feixes de luz, provenientes de um laser diodo. A radiação emitida por essa partícula dá origem a dois impulsos, que são detetados por um fotomultiplicador. O intervalo de tempo entre os dois impulsos, que é gravado, representa o “tempo de voo” da partícula entre os dois feixes. O diâmetro aerodinâmico da partícula depende então da velocidade com que esta passa no orifício, sendo que os maiores “tempos de voo” registados estão associados a partículas de diâmetro aerodinâmico maior, enquanto um pequeno “tempo de voo” está associada a um diâmetro aerodinâmico menor. Um dos inconvenientes deste método prende-se com o facto de, quando a partícula é acelerada na restrição, a relação entre as velocidades das partículas grosseiras e do gás é grande, não sendo possível aplicar a lei de Stokes pois o número de Reynolds é superior a 1. Para contornar este inconveniente, geralmente são usados factores de correção para determinar o tamanho aerodinâmico através das velocidades medidas. Outro inconveniente observado é que em ambientes húmidos, podem ocorrer erros na medição das gotas líquidas, já que a aceleração ocorrida na restrição pode levar a uma deformação destas gotas (Baron, 1996).

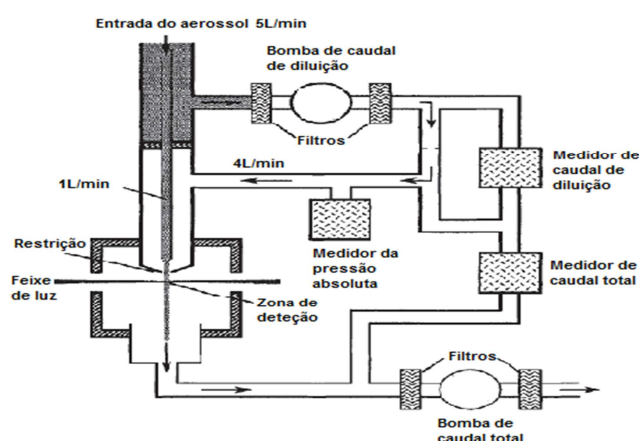


Figura 4.5: Esquema de um medidor de tamanhos aerodinâmicos de partículas. (Adaptado de Baron e Willeke, 2001)

4.3.3. Analisadores de partículas por mobilidade elétrica

Este método é geralmente composto por um impactor, um analisador de mobilidade elétrica (DMA), tem a função de separar as partículas de acordo com a sua mobilidade num campo elétrico, e, por fim, está um contador de núcleos de condensação (CNC) Figura 4.6. Este sistema permite então obter uma distribuição por tamanhos dos aerossóis (3-500 nm). Conforme a figura, um determinado caudal passa pelo impactor, onde as partículas com diâmetro maior ao limite de deteção são removidas por impacto inercial. De seguida, as partículas seguem para o DMA, onde as partículas são separadas de acordo com a sua mobilidade elétrica. Por fim uma fração de partículas sai do DMA, seguindo para o CNC, onde ocorre a contagem de partículas mais pequenas. É então possível obter uma distribuição por tamanhos do aerossol amostrado. Trata-se de excelente método na medição de partículas com uma distribuição de tamanhos compreendida entre 8 e 200 nm (McMurry, 2000).

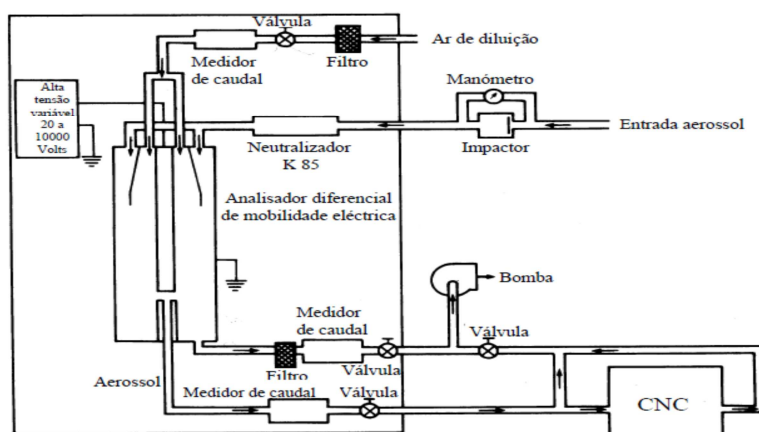


Figura 4.6: Esquema de um analisador de partículas por mobilidade elétrica.

4.3.4. Contador de Núcleos de Condensação (CNC)

O CNC é uma técnica que funciona por ativação da condensação e do crescimento das partículas. Geralmente é um método utilizado para a medição de partículas com diâmetro inferior a 0,3 μm . Para induzir as condições de sobressaturação, três técnicas têm sido usadas: Expansão adiabática, arrefecimento condutivo e mistura de fluido quente e frio. Na expansão adiabática, o CNC consiste num humidificador, uma câmara de expansão e um detetor. O fluido utilizado neste tipo de CNC é a água. A corrente de aerossol é humidificada para atingir o ponto de saturação e de seguida o aerossol passa pela câmara de expansão onde é rapidamente arrefecido por expansão volúmica ou libertação de pressão. A uma baixa temperatura, a câmara fica sobressaturada com

vapor de água, acabando por condensar sobre as partículas. Por fim, as partículas podem ser detetadas por contagem microscópica, fotográfica ou fotométrica. A maior desvantagem num CNC do tipo expansão adiabática é que a corrente é cíclica e assim torna-se incompatível quando se requer um caudal estável e permanente para o uso do CNC, quando ligado a uma bateria de difusão ou a um analisador de mobilidade elétrica (DMA) para a medição da concentração de partículas. Para contornar este inconveniente, utiliza-se um CNC de “corrente contínua”, onde se obtém um arrefecimento térmico através da passagem da corrente de aerossol por paredes frias. Deste modo, é possível assegurar a sobressaturação do vapor. Este tipo de CNC (Figura 4.7), é então composto por um sobressaturador, um condensador e um detetor. O aerossol passa por um reservatório de álcool (butanol) a 35° C onde é saturado. De seguida, o aerossol entra num tubo condensador, que é mantido a cerca de 10°C através do arrefecimento pelas paredes. Neste condensador, o gás carregado de aerossol fica sobressaturado, promovendo a condensação das partículas. Esta é uma técnica eficiente para uma partícula que cresce para um tamanho maior que 12 µm, que pode ser facilmente detetada por um sistema ótico.

Por fim, o CNC que usa a mistura de fluidos é constituído por um reservatório com fluido (dioctilftalato ou dioctilsebaçato) de ponto de ebulição elevado, uma câmara de mistura e um detetor. Inicialmente, o aerossol que se encontra à temperatura ambiente é misturado rapidamente com a corrente sobressaturada de fluido a alta temperatura. O resultado dessa mistura é arrefecido adiabaticamente e o vapor condensa sobre as partículas.

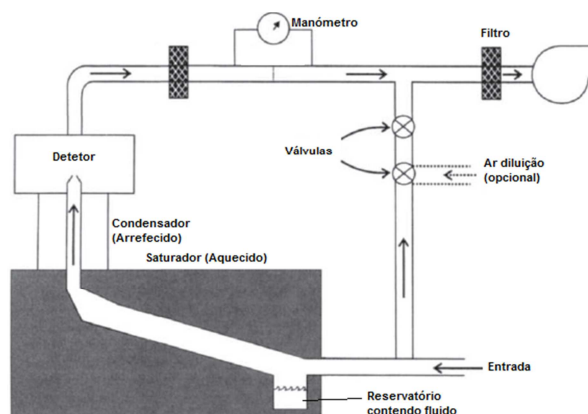


Figura 4.7: Esquema de um CNC da TSI modelo 3022.

4.4. Detecção remota

A detecção remota é uma ciência usada para obter informação de um objeto, área ou fenómeno, à distância, usando um sensor que adquire e analisa os dados. Este sensor, não está em contacto com o objeto e o que acontece na realidade é que, o sensor mede a radiação eletromagnética emitida, refletida ou difundida pelo objeto.

Esta ciência tem diversas finalidades, como o estudo da superfície terrestre ou a atmosfera dos planetas do nosso sistema solar. Obviamente o planeta Terra é o planeta mais estudado por este método nomeadamente na área da previsão meteorológica, produção de mapas e ainda fins militares.

A aplicação da detecção remota na determinação das propriedades dos aerossóis começou há cerca de 30 anos (Lee *et al.*, 2009). O avanço tecnológico e científico verificado ao longo das décadas permitiu uma maior facilidade na obtenção de propriedades como a concentração de partículas em coluna vertical, a distribuição de tamanhos e ainda a espessura ótica do aerossol (AOD). O AOD é uma medida quantitativa caracterizada através da extinção da radiação solar, pela difusão e absorção dos aerossóis, entre o ponto de observação e o topo da atmosfera. Este é o parâmetro mais importante na avaliação do forçamento radiativo direto. Quanto maior for o AOD, maior a quantidade de aerossóis presentes na coluna vertical. Valores inferiores a $<0,2$ indicam boa visibilidade (baixa quantidade de aerossóis). Para valores superiores a >1 a visibilidade torna-se fraca, indicando a presença de poeiras, fumos ou tempestades de poeiras.

Esta ciência tornou-se então numa ferramenta muito útil no estudo dos aerossóis, no entanto é preciso estar ciente de algumas desvantagens, começando pelo custo de construção e operação, o grau de incerteza das medições ou ainda a ocorrência de interferências por fenómenos que não são objeto de estudo.

4.5. GRIMM

Na monitorização das poeiras tem vindo a ser ainda utilizado o dispositivo Grimm, que pode ser enquadrado nos métodos de leitura direta, atuando como um contador ótico de partículas (OPC). De acordo com o fabricante, este aparelho foi designado para uma manutenção baixa e ainda, para monitorizações longas, sem a interação frequente de um operador. O princípio de funcionamento do GRIMM pode ser observado na Figura 4.8.

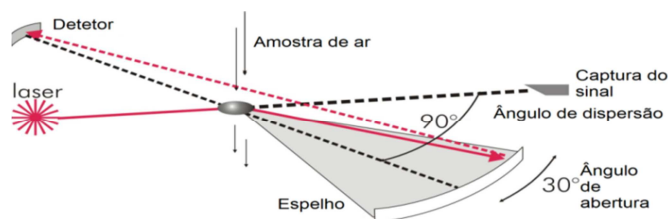


Figura 4.8: Esquema de funcionamento do GRIMM.

Uma amostra de ar contendo aerossóis entra diretamente para a célula de medição. Um laser díodo é usado como fonte de luz a um comprimento de onda de 655 nm. O feixe produzido colide numa zona onde passam as partículas que refletem radiação. A radiação é colhida a 90° por um espelho e transmitida para um díodo recetor. O ângulo de abertura foi escolhido para minimizar a influência do índice refrativo na intensidade de dispersão e para compensar as incertezas da dispersão Mie. O laser não opera continuamente, no entanto são usados dois intervalos de potência (0,65 e 20 mW). Isto foi feito com o propósito de obter um intervalo mais amplo de tamanhos de partículas sem se perder a sensibilidade. O tempo normal que demora a colher um sinal são seis segundos. Para a fração de tamanhos de partículas mais baixa é possível ter uma sensibilidade alta sem um rácio de amplificação elevado, o que também causaria um grande ruído de fundo. Contudo, na fração de tamanhos maior, as partículas são detetadas sem diminuir o rácio de amplificação perdendo-se deste modo a sensibilidade. Por isso, o tempo de coleta de seis segundos é dividido em duas partes. Primeiro o laser incide durante 3 segundos com a potência menor (0,65 mW) para a deteção das partículas com tamanhos de 2 a 32 μm e depois incide com uma potência maior (20 mW) para a deteção de partículas no intervalo 0,25 a 2 μm . Deste modo é possível obter uma distribuição completa dos tamanhos das partículas pelos 31 canais.

Na Tabela 4.1 pode encontra-se informação mais detalhada acerca do aparelho.

Tabela 4.1: Especificações de funcionamento do GRIMM.

Especificações	
Princípio de medição	Dispersão de luz em multicanal
Resultados	PM10, PM2,5, PM1, TC, PTS
Intervalo de medição	0,25 a >32 µm em 31 canais
Concentração de partículas	1 a 2000000 partículas/l
Massa de poeiras	0.1 a >6000 µg/m ³
Apresentação dos dados	6s - 1h
Caudal	1,2 l/min
Intervalo de temperatura	-25° C a 50° C
Sistema de amostragem	0,5 m de tubo com uma cabeça de PTS

4.6. *Aethalometer*

O instrumento de medição *Aethalometer* é um aparelho que permite fazer medições em contínuo das concentrações de carbono negro equivalente no ar atmosférico. O princípio de funcionamento deste equipamento rege-se pela medição da atenuação ótica (absorbância) de um raio de luz, na região que pode ir desde o visível até ao infravermelho. Este raio de luz é transmitido através de uma amostra que está sob a forma de um rolo de filtro de fibra de quartzo. O filtro colhe constantemente uma amostra de aerossol e as medições geralmente são feitas em intervalos de 1 minuto a 5 minutos, e o rolo de filtro pode efetuar até 1500 registos. Durante a amostragem, o rolo só se move uma vez atingida a densidade máxima suportada.

Segundo Hansen *et al.*, (1984) a atenuação ótica pode ser definida como,

$$\text{Equação 4.1} \quad \text{ATN} = 100 \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Onde, I_0 é a intensidade da luz transmitida através do filtro original e I , é a intensidade de luz transmitida através da fração do filtro, onde o aerossol depositado é recolhido. A concentração do aerossol de carbono negro equivalente pode ser determinada, pois num *Aethalometer* assume-se que a atenuação aumenta devido há absorção da luz pela acumulação de carbono negro no filtro. Desta forma, a concentração do carbono negro equivalente pode ser dada por,

$$\text{Equação 4.2} \quad [\text{BC}]_{\text{eq}} = \frac{A \times \Delta \text{ATN}}{S_{\text{BCeq}} \times Q \times \Delta t}$$

Onde A é a área de recolha, S_{BCeq} é a absorção ótica através da secção “atenuação específica” do carbono negro equivalente (m^2g^{-1}), ΔATN a mudança na atenuação durante

o intervalo de tempo Δt , Q é o caudal em (L.min⁻¹), e Δt o intervalo de amostragem (min). O coeficiente de atenuação é o parâmetro mais importante na determinação da concentração de carbono negro num *Aethalometer* (Petzold *et al.*, 1997). Na Figura 4.9, está representado um esquema de um modelo *Aethalometer*.

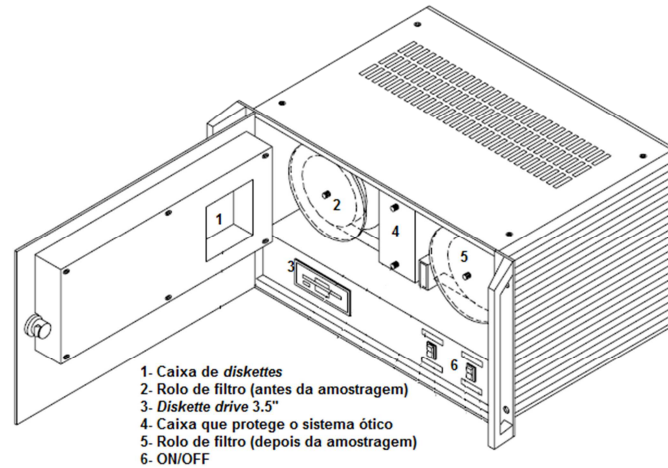


Figura 4.9: Esquema interior do *Aethalometer* (Adaptado de Hansen, 2005).

O *Aethalometer AE31* é um modelo que mede a atenuação a diferentes comprimentos de onda, que estão mencionados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Comprimentos de onda utilizados no *Aethalometer AE31*.

Fonte	Comprimento de onda (nm)
Ultra Violeta (UV)	370
Azul	470
Verde	520
Amarelo	590
Vermelho	660
Infravermelho-1	880
Infravermelho-2	950

Embora não tenha sido apresentado na equação 4.1, o *Aethalometer* também mede os sinais nos sensores, quando a fonte de luz está apagada. Estes valores medidos são então subtraídos aos valores registados quando a luz está acesa, para corrigir as medições (Hansen, 2003).

O coeficiente de absorção do carbono negro equivalente ou o, coeficiente de absorção do aerossol $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ presente no filtro e que é colhido da amostra de ar filtrado, pode ser calculado a partir da seguinte expressão,

Equação 4.3
$$\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t) = \frac{A}{Q(t)} \times \frac{ATN(\lambda, t) - ATN(\lambda, t_0)}{\Delta t}$$

No entanto, é do conhecimento científico que as técnicas usadas com filtros de quartzo não dão resultados de um verdadeiro coeficiente de absorção do aerossol e portanto são necessárias correções. Alguns problemas foram identificados como: o efeito da dispersão provocado pelo feixe de luz nos filtros de quartzo que não estão carregados de partículas. Outra interferência é o resultado da acumulação de partículas negras sobre o filtro e que resulta numa diminuição do coeficiente de absorção do aerossol, este efeito é chamado de ensombramento (Weingartner *et al.*, 2003).

Embora não se tenha adotado estas correções nesta dissertação, vale a pena fazer uma descrição sumariada como estas podem ser feitas. Os autores Weingartner *et al.*, (2003) descrevem um modelo que incorpora duas variáveis para correção do $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$. A equação é dada por,

Equação 4.4
$$\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)_{\text{corrigido}} = \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t) \frac{1}{C \cdot R(ATN)}$$

Em que o C que toma valores superiores a 1 para filtros carregados de partículas é a variável que pretende corrigir os efeitos da dispersão das fibras de quartzo. O R(ATN) é a variável usada para corrigir o efeito do ensombramento. Ambas as variáveis são determinadas recorrendo a expressões empíricas.

Neste trabalho, assumiu-se que na região do visível o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ reflete apenas a existência de dois tipos de aerossóis, o carbono negro e as poeiras (Bohren e Huffman, 1998), este resulta da soma de ambos os coeficientes de absorção de carbono negro e poeiras, como demonstra a equação 4.5,

Equação 4.5
$$\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t) = \sigma_{\text{BC}}(\lambda, t) + \sigma_{\text{dust}}(\lambda, t)$$

onde,

Equação 4.6
$$\sigma_{\text{BC}}(\lambda, t) = S_{\text{BC}}(\lambda) \times [\text{BC}](t)$$

e,

Equação 4.7
$$\sigma_{\text{dust}}(\lambda, t) = S_{\text{dust}}(\lambda) \times [\text{dust}](t)$$

Onde, $\sigma_{\text{BC}}(\lambda, t)$ e o $\sigma_{\text{dust}}(\lambda, t)$, são os coeficientes de absorção do carbono negro e das poeiras respetivamente, O $S_{\text{BC}}(\lambda)$ e o $S_{\text{dust}}(\lambda)$ correspondem à absorção específica

através da secção do aerossol. Por fim, $[BC](t)$ e $[dust](t)$ são as concentrações médias de carbono negro e poeiras obtidas no intervalo t .

Devido à composição do aerossol acumulado num filtro de quartzo, à complexidade da distribuição de tamanhos das partículas, à densidade mássica, ao índice refrativo do aerossol no filtro, a dependência dos comprimentos de onda, entre outros factores, torna-se complicado aplicar a teoria de Mie às esferas, uma vez que, seria o modo mais simples de obter expressões aproximadas para a absorção específica através das secções do aerossol, (Fialho *et al.*, 2005).

Deste modo recorre-se a expressões empíricas descritas por (Fialho *et al.*, 2005),

$$\text{Equação 4.8} \quad S_{BC}(\lambda) = K_{BC}\lambda^{\alpha}$$

e

$$\text{Equação 4.9} \quad S_{dust}(\lambda) = K_{dust}\lambda^{\beta}$$

É então possível representar a dependência da absorção específica em função do comprimento de onda. O K_{BC} e K_{dust} , são constantes empíricas que devem ser obtidas a partir da calibração do instrumento e representam as características do aerossol e do aparelho (tamanho, densidade mássica da partícula e contribuição do índice refrativo). Os parâmetros α e β correspondem aos expoentes de absorção do carbono negro e das poeiras respetivamente. Estes parâmetros representam a dependência do comprimento de onda com o tamanho do aerossol e o índice refrativo. Na Tabela 4.3 estão alguns valores do expoente de absorção do carbono negro e das poeiras, utilizados por diferentes autores.

Tabela 4.3: Expoentes de absorção para o carbono negro e poeiras.

λ (μm)	α	β	Autores
0,45-0,70	-1	-	(Bodhaine, 1995)
0,45-0,65	-0,92	-	(Horvath's 1993)
0,3-0,7	-	-2	(Askebjør <i>et al.</i> , 1997)
0,47-0,66	-1	-1,9	(Fialho <i>et al.</i> , 2005)
0,47-0,66	-1	-4	(Fialho <i>et al.</i> , 2006)

Adotando as aproximações feitas por (Fialho *et al.*, 2005) o coeficiente de absorção do aerossol pode ser representado a partir da dissociação deste em carbono negro e poeiras. As substituições na equação 4.5, resultam em,

$$\text{Equação 4.10} \quad \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t) = K_{\text{BC}}[\text{BC}](t)\lambda^{\alpha} + K_{\text{dust}}[\text{dust}](t)\lambda^{\beta}$$

ou seja,

$$\text{Equação 4.11} \quad \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)\lambda^{-\alpha} = K_{\text{BC}}[\text{BC}](t) + K_{\text{dust}}[\text{dust}](t)\lambda^{(\beta-\alpha)}$$

Partindo do princípio que K_{BC} e K_{dust} são parâmetros desconhecidos para o aerossol em estudo, e assumindo que o produto em cada instante t de, $K_{\text{BC}}[\text{BC}](t)$ e $K_{\text{dust}}[\text{dust}](t)$ é constante, a equação 4.12 pode ser ajustada a um modelo linear,

$$\text{Equação 4.12} \quad y(\lambda, t) = a(t) + b(t)x(\lambda)$$

onde,

$$y(\lambda, t) = \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)\lambda^{-\alpha}$$

$$x(\lambda) = \lambda^{(\beta-\alpha)}$$

$$a(t) = K_{\text{BC}}[\text{BC}](t)$$

$$b(t) = K_{\text{dust}}[\text{dust}](t)$$

Sendo assim, é possível encontrar os coeficientes de absorção do carbono negro e das poeiras.

Para se estimar o expoente de absorção, também se seguiu a metodologia de (Fialho *et al.*, 2005). Os valores apresentados na literatura, conforme mostra a Tabela 4.3, podem ser diferentes dos obtidos neste trabalho, uma vez que, as fontes de aerossol podem ser diferentes ou o filtro que recebe a amostra também ser diferente.

A equação 4.13 é uma fórmula empírica que tenta transmitir as melhores estimativas para os expoentes de absorção do carbono negro e da poeira. Esta equação só apresenta bons resultados, se mais uma vez se assumir que na região do visível, o aerossol é apenas composto por carbono negro e poeira.

$$\text{Equação 4.13} \quad \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t) = [\text{aerossol}](t) K_{\text{aerossol}}(t)\lambda^{\alpha_{\text{aerossol}}(t)}$$

Em que, $[\text{aerossol}](t)$ é a concentração do aerossol, $K_{\text{aerossol}}(t)$ é a absorção específica e α_{aerossol} é o expoente de absorção do aerossol. Ao linearizar a equação 4.13, aplicando logaritmos, a modificação apresenta-se assim,

$$\text{Equação 4.14} \quad \ln(\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)) = \ln([\text{aerossol}](t) K_{\text{aerossol}}(t)) + \alpha_{\text{aerossol}}(t)\ln(\lambda)$$

Deste modo, através do método dos mínimos quadrados, utilizando os comprimentos de onda da região do visível (0,47 a 0,66 μ m), pode-se determinar o α_{aerossol} para cada t, através do declive da reta.

Para se achar o α para o carbono negro e o β para a poeira, constrói-se um histograma, em que o eixo do xx é representado pelo α_{aerossol} e o eixo dos yy é representado pelo número de ocorrências durante o período selecionado. O valor máximo registado, vai corresponder ao expoente de absorção do carbono negro (α) e o valor mínimo corresponde ao expoente de absorção da poeira (β), uma vez que as amostras com valores de CN pequenos correspondem a valores mais negativos de β (Fialho *et al.*, 2006).

Os desvios do $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ podem ser obtidos a partir das equações 4.5 e 4.3,

$$\text{Equação 4.15} \quad \Delta\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t) = \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)(eq4.5) - \sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)(eq4.3)$$

A concentração de CN puro pode ser determinada partindo da seguinte equação,

$$\text{Equação 4.16} \quad [BC] = \frac{K_{BC}[BC](t)}{K_{BC}}$$

Onde, K_{BC} é a constante empírica do CN, e é obtida através da calibração do *Aethalometer*.

Como já foi discutido, as poeiras mineiras são conhecidas pela sua coloração avermelhada e ótimas indicadoras da presença de Ferro (Fe) na atmosfera, sobretudo os óxidos de ferro, como o Fe_2O_3 . Deste modo torna-se interessante obter resultados deste composto. Se se considerar que há uma proporção direta entre a concentração de poeiras e a concentração do Fe, pode-se encontrar a sua concentração da seguinte maneira,

$$\text{Equação 4.17} \quad [Fe] = \frac{K_{\text{dust}}[\text{dust}](t)}{K_{Fe}}$$

Onde, K_{Fe} é a constante empírica do Fe, e é obtida através da calibração do *Aethalometer*.

5. Procedimento experimental

5.1. Descrição das ilhas de Cabo Verde

Cabo Verde é um país formado por ilhas de origem vulcânica. Este arquipélago é formado por 10 ilhas em que Santo Antão, São Vicente, Santa Luzia, São Nicolau, Sal e Boa Vista correspondem às ilhas do Barlavento e as restantes, Brava, Fogo, Santiago e Maio correspondem às ilhas Sotavento. As ilhas de Cabo Verde ficam situadas a ocidente da costa africana, a cerca de 500km do Senegal e da Mauritânia. As suas coordenadas geográficas encontram-se entre 14°48' e 17°12' de latitude Norte e 22°41' e 25°22' de longitude Oeste, cobrindo uma área terrestre de 4030 km². Esta área é influenciada por um clima árido ou semiárido e as temperaturas anuais podem variar de 20°C (Fevereiro) até 26°C (Setembro) e a humidade relativa raramente desce abaixo dos 55%. A temperatura marinha pode variar de 21°C até 25°C e devido a este facto, as variações de temperatura entre a noite e o dia não são significativas, assim como as mudanças de temperatura nas diferentes estações do ano.

Esta região é afetada anualmente pelos ventos alísios de nordeste e, durante o Inverno, Cabo Verde é afetado pelos ventos carregados de poeiras com origem no deserto do Sahara (Middleton e Goudie, 2001). Nestes períodos, as poeiras do Sahara são transportadas a baixas altitudes, através da camada limite marinha (Chiapello *et al*, 1995). No entanto a coluna de aerossol que atinge as ilhas nesta estação, não é somente de poeiras do Sahara, podendo também haver a contribuição da queima de biomassa intensiva que se faz sentir na região do Sahel (Kaufman *et al*, 2005), sendo que as emissões provenientes dessa queima se misturam na camada limite marinha onde já se encontram as poeiras do Sahara. Somando, Cabo Verde pode receber partículas de três fontes durante o Inverno, as poeiras do Sahara, as partículas do sal marinho e as partículas provenientes da queima de biomassa. Já no Verão, durante os períodos em que há emissão de poeiras pelo deserto do Sahara, estas não se fazem sentir nas ilhas de Cabo Verde, uma vez que as massas de ar se deslocam essencialmente para Oeste neste período devido à subida do ZCIT da latitude de 5°S para uma latitude de 19°N (Nicholson, 2000). Durante o Verão, em Cabo Verde as concentrações de PM podem ser aproximadamente 5 vezes inferiores às verificadas no Inverno (Jickells e Spokes, 2001). Além disso, devido às condições de instabilidade atmosférica, as poeiras são transportadas a grandes altitudes (>4km) em direção a Oeste formando a denominada *Saharan Air Layer* (SAL) (Karyampudi *et al*, 1999), podendo ser posteriormente detetadas mais a Oeste, como é o caso do continente norte americano (Prospero, 1999).

Estudos realizados por (Coudé-Gaussen *et al.*, 1994; Jaenicke e Schutz, 1978), evidenciaram que partículas grosseiras com diâmetros superiores a 20 μm eram depositadas frequentemente em Cabo Verde, provenientes do deserto de Sahara, estando a mediana compreendida entre 5 e 20 μm . Nesta mesma região é possível encontrar depósitos de *loess*, que não mais que um agregado de sedimentos de coloração amarelada e que foram depositados pela ação do vento. O tamanho dessas partículas está compreendido entre os tamanhos referidos anteriormente (Rognon *et al.*, 1996).

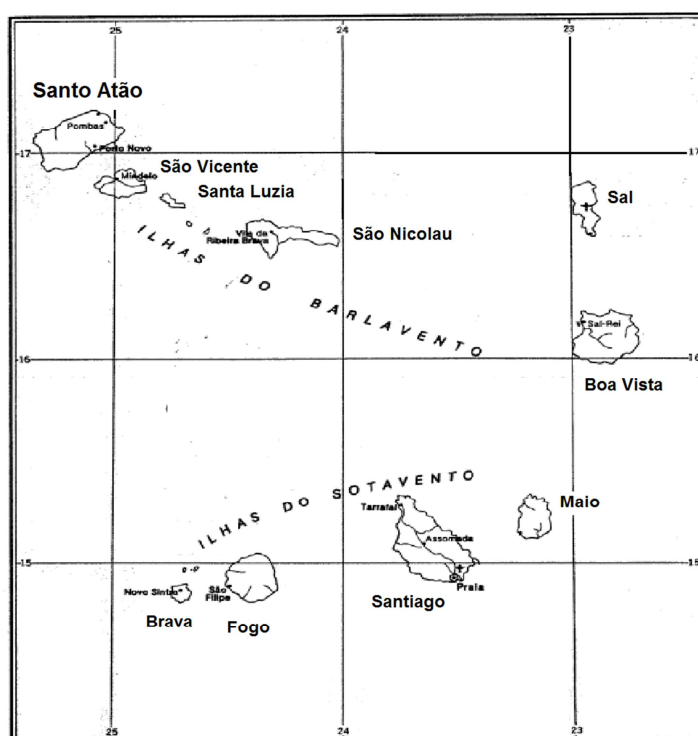


Figura 5.1: Arquipélago de Cabo Verde.

5.2. Local e período de medição

As medições realizadas tiveram lugar na ilha de Santiago, cidade de Praia, perto do Aeroporto da Praia, conforme a Figura 5.2, a 98 metros de altitude, latitude 14°55' N e longitude 23°29' O. As medições decorreram entre o início de Janeiro de 2011 e o final de Dezembro 2011.

As concentrações de PM foram registadas com um monitor GRIMM (EDM 164), com um intervalo de tempo de 5 minutos. As medições tiveram início no dia 8 de Janeiro de 2011 pelas 15h08min (UTC). Durante o período de medição, ocorreram diversas interrupções no registo de dados, principalmente por falhas de energia elétrica.

As medições de carbono negro equivalente (CNeq), foram efetuadas em contínuo com um *Aethalometer* (Magee AE31), a diferentes comprimentos de onda. As medições foram feitas com intervalos de tempo de 5 minutos de 8 de Janeiro a 17 de Abril, e com intervalos de tempo de 2 minutos o resto do ano.



Figura 5.2: Local de medição nos arredores de Praia.

5.3. Medição da concentração de PM

O GRIMM disponibiliza a concentração do aerossol em termos numéricos. De modo a converter a concentração em número em concentração mássica, recorre-se à seguinte equação:

$$\text{Equação 5.1} \quad C_m \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = N_p \times \rho \times \frac{\pi}{6} \times \overline{D_p}^3$$

Em que,

N_p = Concentração numérica (partículas/ m^3).

ρ = Massa volúmica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

$\overline{D_p}$ = Diâmetro médio do canal (μm).

O valor da massa volúmica utilizado na conversão foi de $3 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{m}^3$. Este valor é uma aproximação feita tendo em conta valores da literatura. Por exemplo, d'Almeida e Schutz, (1983) obtiveram um $\rho = 4 \text{ g}/\text{cm}^3$ para poeiras no Sahara, enquanto, (Hanel e Thudium, 1977) encontraram em raios compreendidos entre 0,05 e 5 μm , uma massa volúmica de $2,6 \leq \rho \leq 2,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ para poeiras do deserto em Israel, ou ainda $1,8 \leq \rho \leq 3,3 \text{ g}/\text{cm}^3$ num ambiente urbano em Mainz, Alemanha. Nas aproximações feitas, há que ter em conta também as massas volúmicas do NaCl ($\rho = 2,17 \text{ g}/\text{cm}^3$), o sal marinho ($\rho = 2,25$

g/cm³), o sulfato de amónia (NH₄)₂SO₄ (ρ = 1,77 g/cm³) e ainda o Quartzo SiO₂ (ρ = 2,66 g/cm³)

O diâmetro médio em cada canal obteve-se de acordo com a expressão seguinte

$$\text{Equação 5.2} \quad D_p \text{ médio} = \frac{(D_{p\text{max}} + D_{p\text{min}})}{2}$$

Em que, o D_{pmax} é o diâmetro máximo e o D_{pmin} o diâmetro mínimo de cada canal.

O cálculo da concentração mássica de PM_{2,5} foi feito tendo em conta o diâmetro médio de cada canal até ≤2,5μm, seguindo a seguinte equação:

$$\text{Equação 5.3} \quad \text{PM}_{2.5} = \sum \text{PM}_i$$

Em que PM_i é a concentração mássica obtida em cada canal até um diâmetro ≤2.5μm.

Calculou-se de igual modo a concentração mássica para PM₁₀, tendo em conta, no entanto, o diâmetro das partículas ≤10μm:

$$\text{Equação 5.4} \quad \text{PM}_{10} = \sum \text{PM}_i$$

Em que o PM_i é a concentração mássica obtida em cada canal até um diâmetro ≤10 μm.

Por fim a concentração mássica de PM total, ou seja a concentração obtida através do somatório das concentrações em todos os canais é dada por:

$$\text{Equação 5.5} \quad \text{PM}_{\text{total}} = \sum \text{PM}_i$$

Em que o PM_i corresponde à concentração obtida em cada canal.

5.4. Enquadramento com a Diretiva 2008/50/CE

A avaliação da qualidade do ar na região onde foi feita a monitorização foi feita por comparação com os requisitos legais, da Diretiva Europeia 2008/50/CE, devido à falta de legislação sobre esta matéria em Cabo Verde.

A metodologia usada nos critérios de validade na recolha de dados e no cálculo dos parâmetros estatísticos foi seguida pelo ANEXO XI da Diretiva 2008/50/CE que se encontra na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Critérios de validade na recolha de dados e no cálculo dos parâmetros estatísticos.

Parâmetro	Proporção de dados válidos requerida
Valores horários	75% (45 minutos)
Valores por período de 24 horas	75% das médias horárias (pelo menos 18 médias horárias)
Média anual	90% ⁽¹⁾ dos valores horários ou (se estes não estiverem disponíveis) dos valores por período de 24 horas ao longo do ano

(1) Os requisitos em matéria de cálculo da média anual não incluem as perdas de dados decorrentes da calibração regular e da manutenção periódica dos instrumentos.

Da mesma forma para os valores limite de PM₁₀ e PM_{2,5} se seguiu o mesmo anexo e que se podem observar na Tabela 5.2:

Tabela 5.2: Valor limite e período de referência para PM_{2,5} e PM₁₀.

Poluente	Período de referência	Valor limite
PM _{2,5}	Diário	25 µg/m ³
	Ano civil	10 µg/m ³
PM ₁₀	Diário	50 µg/m ³ ⁽¹⁾
	Ano civil	40 µg/m ³

(1) A não exceder mais de 35 vezes por ano civil.

Uma vez que os dados são obtidos de 5 em 5 minutos, o método de cálculo utilizado para obter a percentagem horária de valores medidos pode exprimir-se por:

$$\text{Equação 5.6} \quad \% \text{ valores medidos} = \frac{V_i}{12} \times 100$$

Em que, V_i é a quantidade de valores medidos de cinco em cinco minutos durante um período de uma hora.

O mesmo raciocínio se aplica quando se quer obter a percentagem diária de valores medidos:

$$\text{Equação 5.7} \quad \% \text{ valores medidos} = \frac{V_i}{288} \times 100$$

Onde mais uma vez o V_i é a quantidade de valores medidos de 5 em 5 minutos durante um dia.

5.5. Modelação de trajetórias de massas de ar

As trajetórias são caminhos definidos por um conjunto infinitesimal de pequenas partículas de ar (Dutton, 1986). Enquanto as trajetórias retrógradas indicam de onde as partículas vieram, para um determinado local, o oposto de uma trajetória retrógrada indica para onde essas partículas se dirigem. Um modelo usado frequentemente em trabalhos de investigação é o HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), desenvolvido pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), podendo encontrar-se disponível *online* em <http://www.arl.noaa.gov/>. Segundo (Draxler e Hess, 1998), este é um modelo designado para a simulação de trajetórias, dispersão e deposição de partículas e gases, sendo uma mais-valia para casos em que seja necessário uma resposta rápida a situações atmosféricas anormais. Este usa um método de cálculo híbrido, onde são usadas as aproximações Lagrangeanas e Eulerianas. As trajetórias calculadas estão representadas ao longo de uma grelha tridimensional (x , y , z , t), onde x é a latitude, y a longitude, z a altitude e t o tempo, ou seja, a posição da partícula é calculada no instante t , estando estas variáveis dependentes da velocidade do vento, pressão à superfície, pressão em altitude e a temperatura.

Contudo, recentemente têm-se desenvolvido métodos estatísticos mais práticos no cálculo de trajetórias nomeadamente para períodos elevados. O método em questão é análise de *clusters*. Esta análise consiste em dividir os dados em vários grupos, sendo cada grupo um conjunto de dados homogêneos e ao mesmo tempo, esses grupos são totalmente diferentes entre si. Assim, através dos *clusters* formados, é possível interpretar a influência que diferentes fontes têm num local, assim como identificar os transportes típicos que afetam uma região.

Para correr o modelo HYSPLIT, é necessário introduzir os dados meteorológicos, que estão disponíveis *online*. Estes dados, provêm do NCEP (*National Centers for Environmental Prediction*) e estão disponíveis em três arquivos, o GDAS (*Global Data Analysis System*), NAM *Data Analysis System* (NDAS – antigo EDAS) que cobre grande parte da América do Norte e ainda o REANALYSIS. As diferenças entre os diferentes arquivos podem ser observadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Comparação dos diferentes tipos de arquivos meteorológicos.

Parâmetro	EDAS	GDAS I	GDAS II	NAM12	NAMs	REANALYSIS
Ano	>= 2004	>= 2005	Desde 28 Julho 2010	>= 2007	>= 2008	>= 1948
Resolução temporal	3h	3h	3h	3h	1h	6h
Resolução espacial	40 km	1 grau	0,5 grau	12 km	12 km	2,5 grau

6. Resultados

6.1. Dados meteorológicos

O conhecimento de variáveis meteorológicas como a temperatura, humidade relativa do ar, velocidade e direção do vento e a precipitação, tornam-se importantes, para avaliar determinados fenómenos atmosféricos, como é o caso da dispersão.

A Figura 6.1 mostra a temperatura e a humidade relativa média diária obtidas a partir dos registos efetuados pela estação meteorológica que se encontrava no local para o período de 2011. Pode-se constatar que ocorreu uma variação da temperatura pouco acentuada durante o ano, verificando-se um mínimo e um máximo de 21,1 e 29,7 °C, respetivamente. Durante o período mais frio é possível observar dois picos anormais de temperaturas, um a 25 de Fevereiro quando se obteve uma temperatura de 25,7 °C e outro a 10 de Abril 26,7 °C. A temperatura média anual foi de $24,5 \pm 1,8$ °C.

A humidade relativa apresentou-se relativamente elevada, com algumas variações, nomeadamente nos picos de temperatura, em que variou inversamente com aquele parâmetro. O valor médio anual foi de $73,7 \pm 6,9\%$.

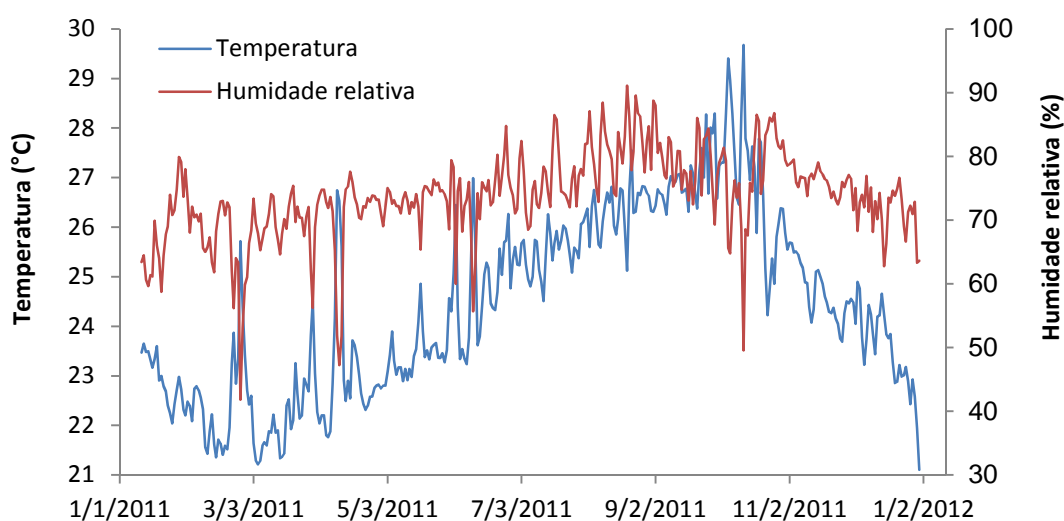


Figura 6.1: Média diária da temperatura e da humidade relativa no local de amostragem ao longo do ano de 2011.

A pluviosidade registada no local é apresentada na Figura 6.2. Pode-se observar que a precipitação durante o ano 2011 foi baixa, tendo ocorrido apenas nos meses de Julho, Agosto, Setembro e Outubro. O valor anual resulta da soma dos valores registados em cada mês.

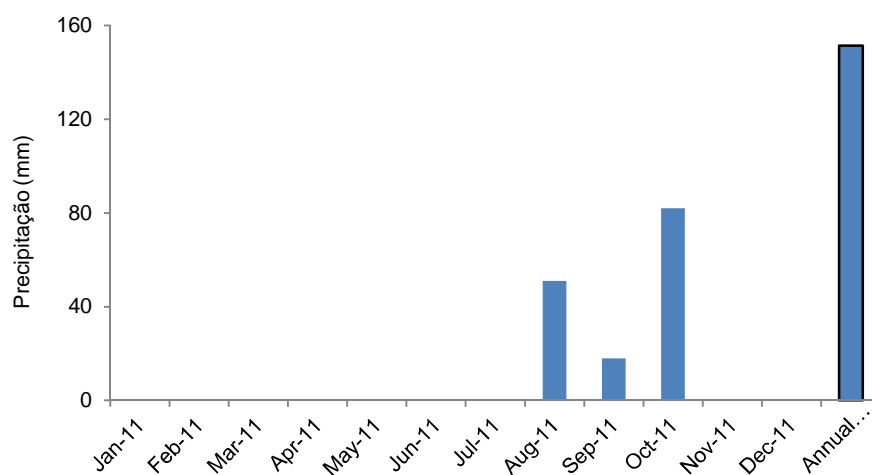


Figura 6.2: Pluviosidade no local ao longo do ano de 2011.

De modo a poder-se observar e compreender a direção e velocidade dos ventos, recorreu-se a um *software* para a construção de rosa-dos-ventos. O WRPlot View (ver. 7.0.0) disponibilizado pela *Lakes Environmental Software*, permite a construção de rosa-dos-ventos, que ajudam a perceber a orientação do vento no local. A Figura 6.3 e Figura 6.4 , representam a direção e velocidade dos ventos na cidade da Praia.

Das figuras pode-se observar uma predominância clara de ventos de Norte-Nordeste. As maiores velocidades do vento registaram-se nos meses de Janeiro e Fevereiro com ocorrências superiores a 11,1 m/s. O mês de Agosto foi aquele onde se registou uma maior influência de ventos de Sudoeste e Sudeste em comparação com os restantes meses do ano. Relativamente à percentagem de calmarias, Outubro registou o valor mais elevado, 8,06%, seguindo-se Agosto com 5,38%. Em suma, pode-se afirmar que este local foi influenciado essencialmente por ventos do primeiro quadrante. Já os ventos vindos de outros quadrantes são muito ocasionais, ocorrendo principalmente na estação das chuvas.

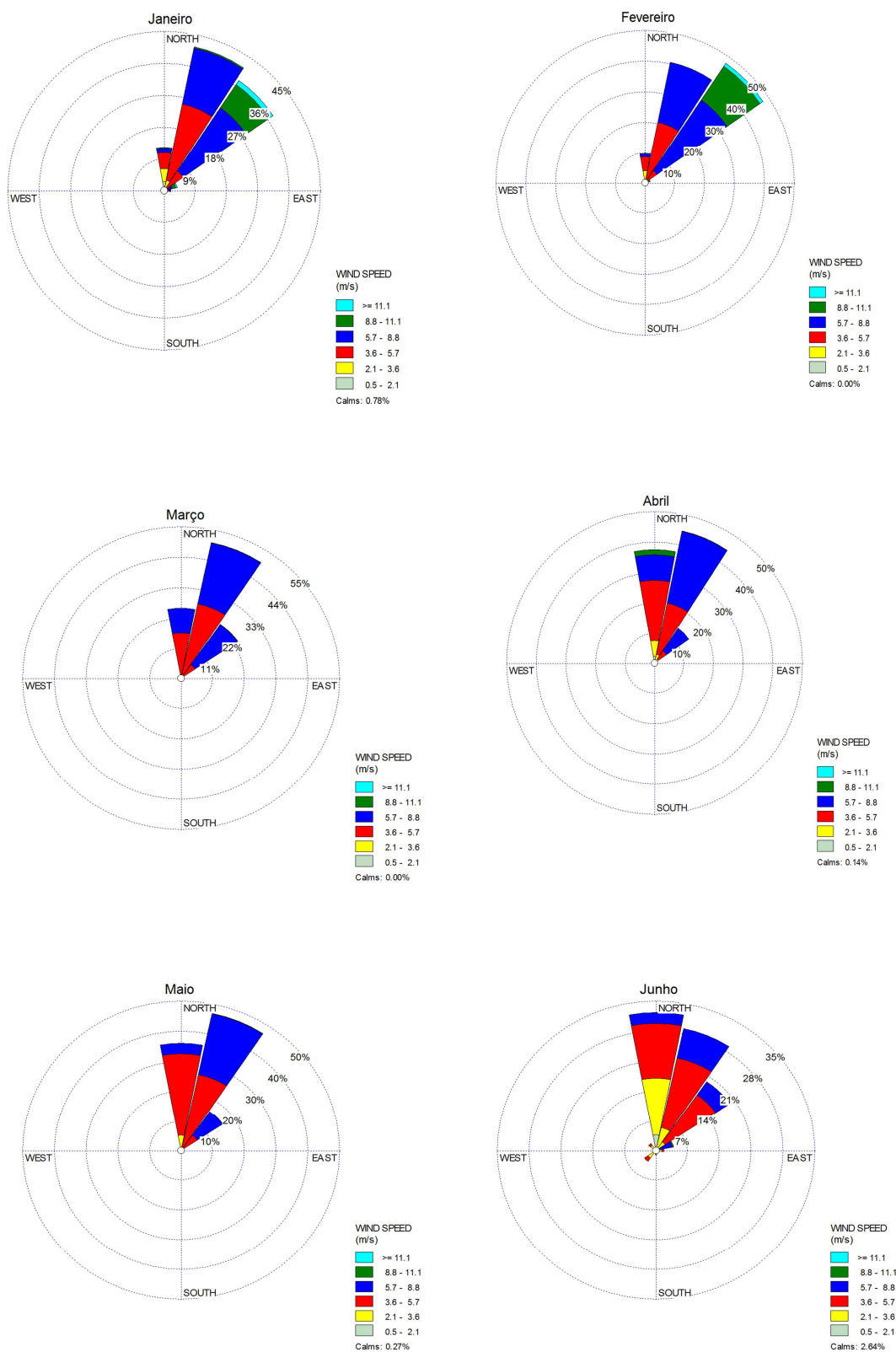


Figura 6.3: Representação da rosa-dos-ventos para os primeiros seis meses do ano 2011 na cidade de Praia.

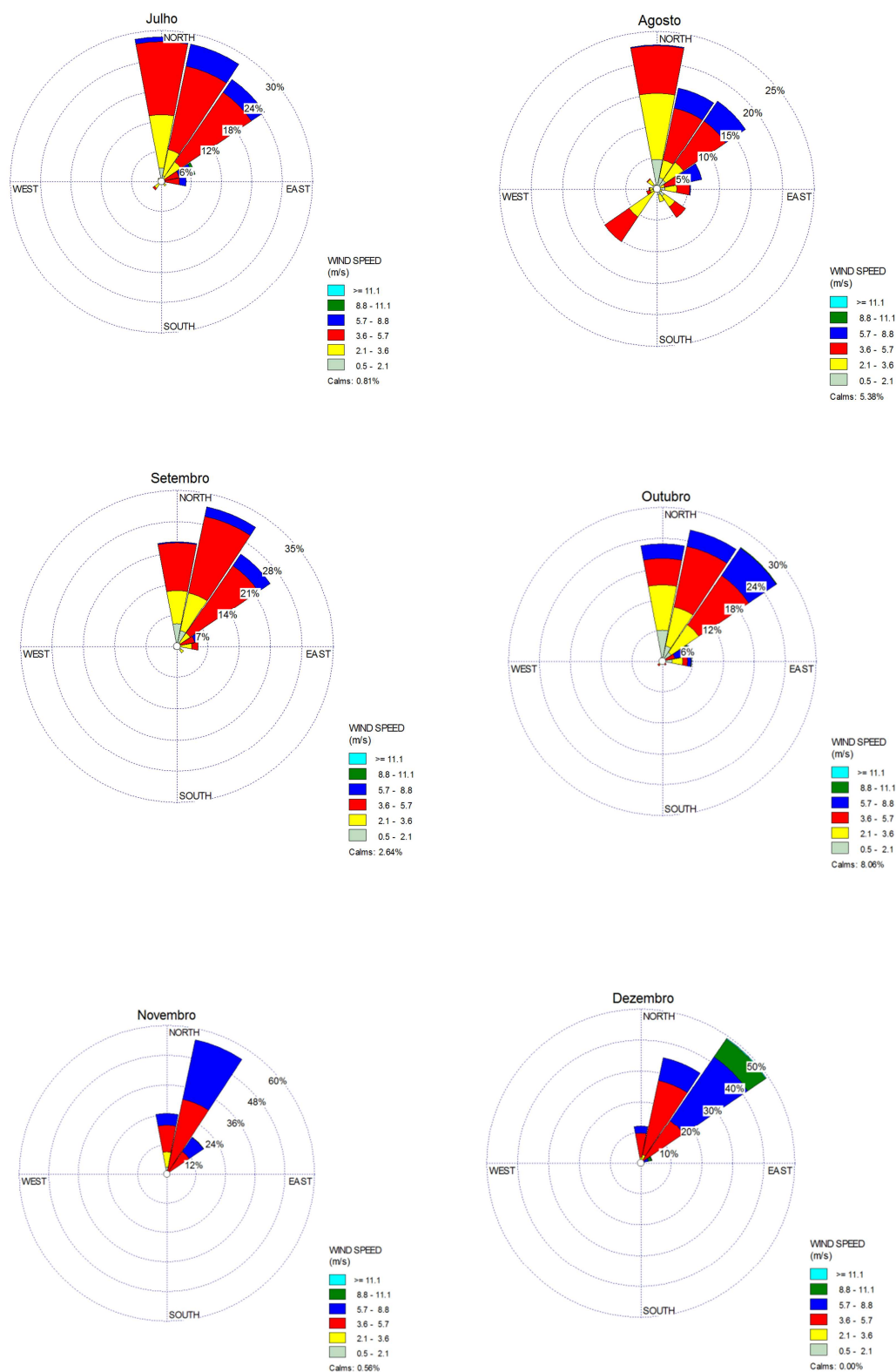


Figura 6.4: Representação da rosa-dos-ventos para os últimos seis meses do ano 2011 na cidade de Praia.

6.2. Concentração de PM

A Figura 6.5 mostra o comportamento da concentração mássica de PM_{2,5}, PM₁₀ e PTS ao longo de 2011. Os dados representados são para um intervalo de tempo de 5 minutos.

Esta representação evidencia alguns picos de concentração que ocorreram ao longo do ano, além das concentrações elevadas que se registaram constantemente principalmente nos meses de Janeiro, Fevereiro e Dezembro, em que, o fenómeno do Harmatão se intensificou. Nos restantes meses do ano, as concentrações foram mais baixas, e Novembro foi o mês com menores concentrações de PM registadas. Comparando as concentrações de PM_{2,5} com PM₁₀, verificam-se semelhanças no comportamento de ambas ao longo do tempo. As diferenças encontradas entre estas duas frações estão essencialmente nos picos, em que se nota uma contribuição elevada da fração grosseira para a concentração de PM₁₀. Por fim, as partículas totais em suspensão (PTS) nem sempre apresentaram um comportamento idêntico às já referidas, muito provavelmente devido às limitações da técnica utilizada para medir as partículas mais grosseiras.

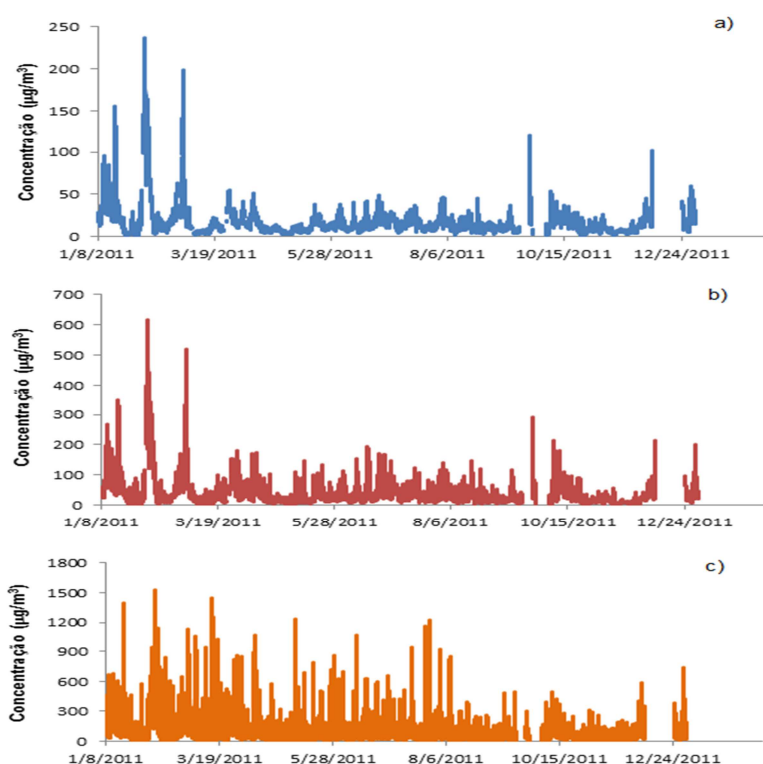


Figura 6.5: Representação das concentrações mássicas para o ano 2011 no local, a) PM_{2,5} b) PM₁₀ c) PM total.

Após uma análise dos dados em obtidos pelo GRIMM procedeu-se à aplicação da Diretiva Europeia 2008/50/CE. A Figura 6.6 representa o número de dias validados de acordo com a metodologia especificada na Diretiva Europeia 2008/50/CE.

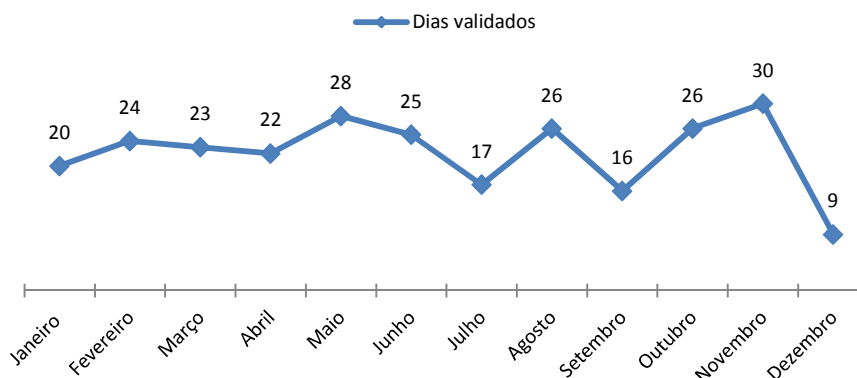


Figura 6.6: Número de dias validados por mês durante 2011.

Pode-se observar através da figura que Novembro foi o único mês em que se obteve a totalidade de dias validados e Dezembro aquele com menor número de dias validados, neste caso por o equipamento ter sido deslocado para outro local, com o propósito de ser usado num exercício de intercalibração. Nos restantes meses, o número de dias com dados válidos ficou sempre aquém do total, devido às constantes falhas elétricas no local.

Após a validação dos dados, procedeu-se à representação das médias diárias juntamente com os valores limite, conforme se observa Figura 6.7.

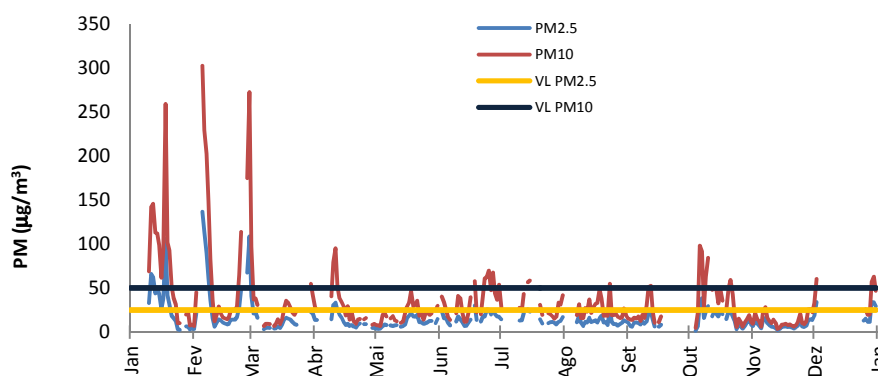


Figura 6.7: Representação da média diária das concentrações mássicas de PM2,5, PM10 e dos respetivos valores limite.

Analisando a figura notam-se desde logo diversas excedências ao valor limite, quer para PM2,5 quer para PM10. Ao longo do ano verificam-se diversos picos nas concentrações de PM, mas justifica-se sobretudo enaltecer os picos que ocorreram a 18

de Janeiro, 5 de Fevereiro e 28 de Fevereiro, onde as concentrações de PM_{2,5} e PM₁₀ chegaram a ser respetivamente, 5,5 e 6 vezes superiores ao valor limite diário. Estas concentrações elevadas de PM registadas no local sugerem que ocorreu um transporte intenso de poeiras vindas do deserto do Sahara. Pode-se suportar esta afirmação, pelo facto de também, se observar uma diferença grande entre a concentração de PM_{2,5} e PM₁₀ nestes dias, sugerindo que há uma maior contribuição de partículas grosseiras que podem ser associadas às poeiras do deserto.

A Figura 6.8 mostra o número de excedências ao valor limite diário para PM_{2,5} e PM₁₀.

Pode-se observar que os meses com maiores números de excedências foram Janeiro e Fevereiro, tanto para PM₁₀ como para PM_{2,5}. Este número elevado de excedências contribuiu negativamente para a degradação da qualidade do ar na cidade de Praia. No oposto, os meses de Maio e Novembro, não revelaram excedências ao valor limite de PM, pelo que nestes meses a qualidade do ar esteve boa. Estas excedências estão associadas aos dias validados, ou seja, durante cada mês podem ter ocorrido mais excedências ao valor limite, mas devido à falta de dados para validar a média diária, não foi possível contabilizar essas excedências.

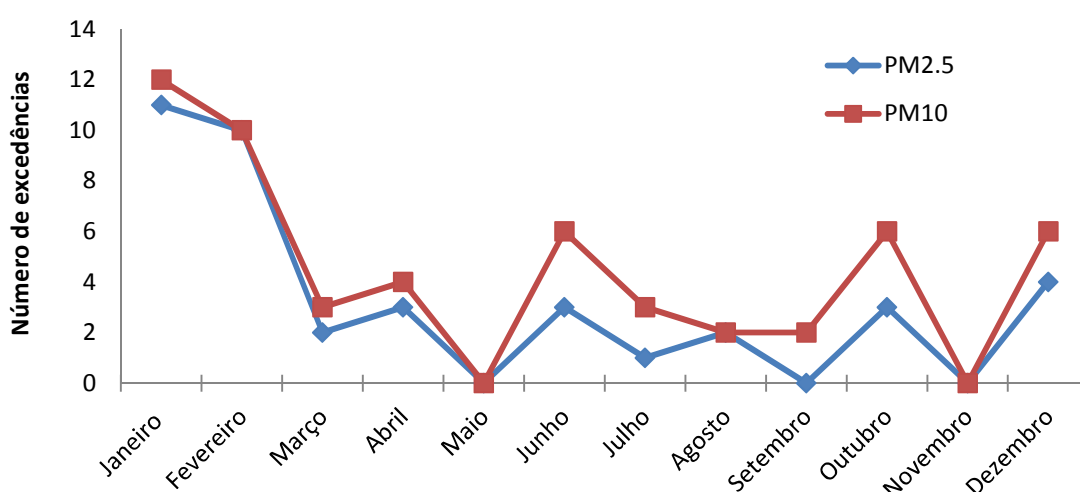


Figura 6.8: Representação do número de excedências diárias ao valor limite de PM_{2,5} e PM₁₀.

A Figura 6.9 representa as concentrações médias mensais e o respetivo desvio padrão para PM_{2,5}, PM₁₀ e PM total.

A figura mostra que ao longo do ano há grandes desvios nas concentrações mas também pequenos desvios. Os maiores desvios estão associados aos meses de Janeiro e Fevereiro, que por sua vez foram onde se registaram maiores concentrações de PM,

resultando em oscilações maiores. Por outro lado, para os meses de Maio e Novembro obteve-se uma concentração de PM_{2,5} e PM₁₀ baixa, e onde o respetivo desvio padrão também foi baixo, o que sugere que houve pequenas oscilações nas concentrações nestes dois meses.

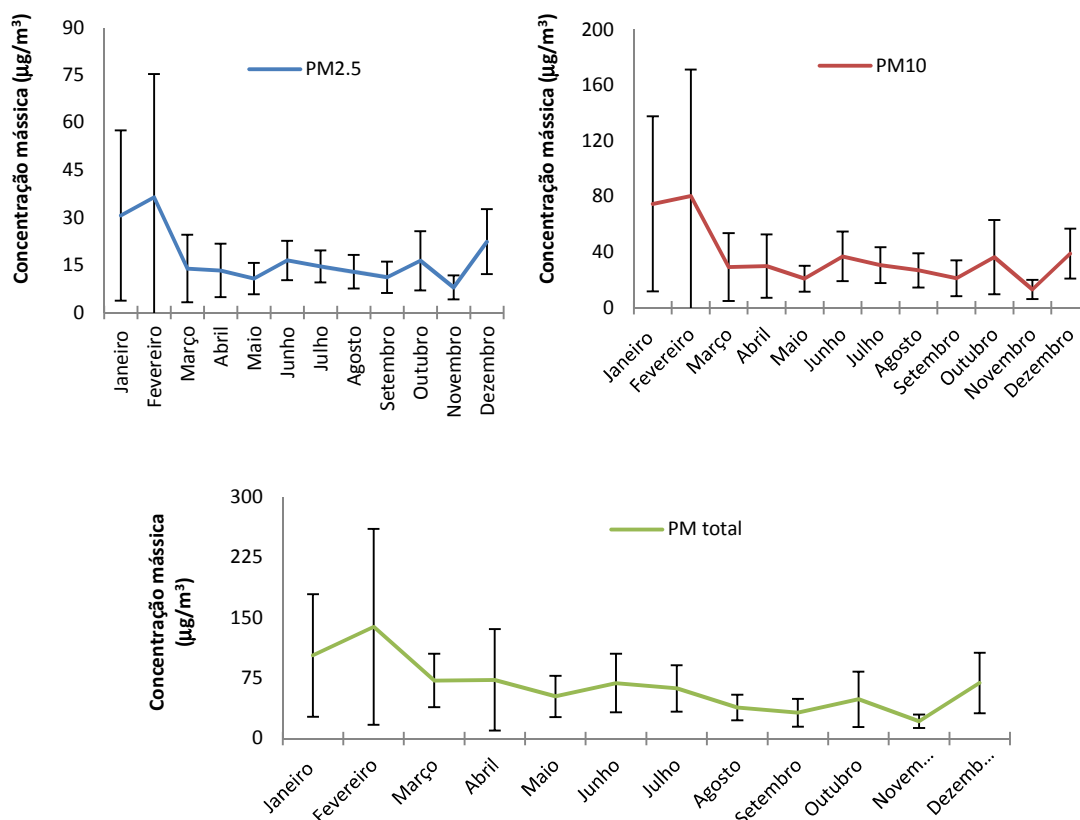


Figura 6.9: Representação das médias mensais e desvio padrão na cidade da Praia.

A Figura 6.10 mostra as percentagens de PM_{2,5} em PM₁₀ e a percentagem da fração de 2,5µm a 10µm em PM₁₀. Percebe-se que as PM_{2,5} contribuem acima dos 50% nos meses em que as concentrações de PM registadas foram mais baixas e associadas a pequenos desvios padrão (Maio, Novembro e Setembro). Dezembro não justifica uma referência, uma vez que, apenas 9 dias foram validados, o que torna difícil tirar conclusões sobre este mês. Já a fração de 2,5-10µm contribui acima dos 50% para as PM₁₀ nas situações em que há elevadas concentrações de PM e também quando ocorrem desvios padrão elevados, sugerindo a presença de eventos de poeiras (Outubro, Janeiro, Fevereiro, Março, Abril). Os meses de Junho, Julho e Agosto, também apresentaram concentrações maiores para PM₁₀, apesar destes meses não estarem

incorporados nos meses em que ocorre o Harmatão. Comparando os valores registados no local com valores obtidos por outros autores, verificam-se similaridades e diferenças. Por exemplo, Ho *et al.*, (2003) concluíram que numa zona industrial de Hong Kong havia 78% de PM_{2.5} em PM₁₀, já Gehrig e Buchmann (2003) registaram na zona urbana de Berna, Suíça, 59%, ou seja estas duas zonas, eram influenciadas maioritariamente por partículas com diâmetro igual ou inferior a 2,5 µm, algo diferente das medições efetuadas na cidade de Praia em que as concentrações no geral são maiores para a fração de 2,5 a 10 µm em PM₁₀. Já em zonas áridas, como em *Coachella Valley*, EUA, Ostro *et al.*, (1999) registaram 35% de PM_{2.5} em PM₁₀, isto é, esta zona árida, era rica em partículas mais grosseiras e onde já existe uma similaridade com os resultados obtidos no local.

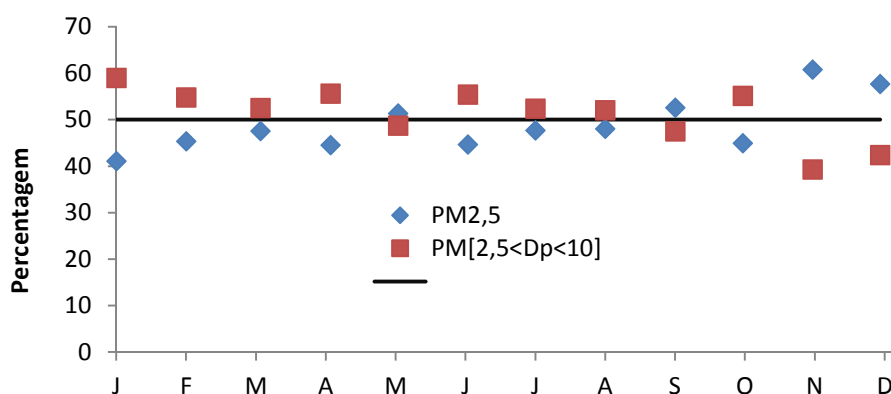


Figura 6.10: Percentagem de PM_{2,5} em PM₁₀ e fração 2,5 a 10 µm em PM₁₀.

A Figura 6.11 representa a concentração média mensal de PM₁₀ *versus* PM_{2,5}, para entender se estes parâmetros estão bem ou mal relacionados entre si linearmente.

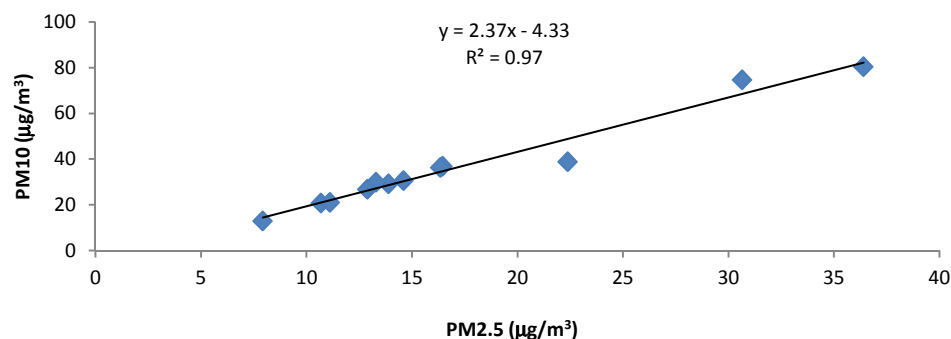


Figura 6.11: Regressão linear PM₁₀ em função de PM_{2.5}.

A figura mostra que a reta de regressão é um ótimo modelo para prever a concentração de PM₁₀, para uma determinada concentração de PM_{2.5}, ou seja, que os dados estão bem correlacionados.

Para entender o comportamento das variações de concentração de PM ao longo do ano, procedeu-se a uma análise mais detalhada, que contém as médias diárias e o respetivo desvio padrão. A Figura 6.12 e Figura 6.13 representam a distribuição das concentrações médias diárias de PM e o seu desvio padrão.

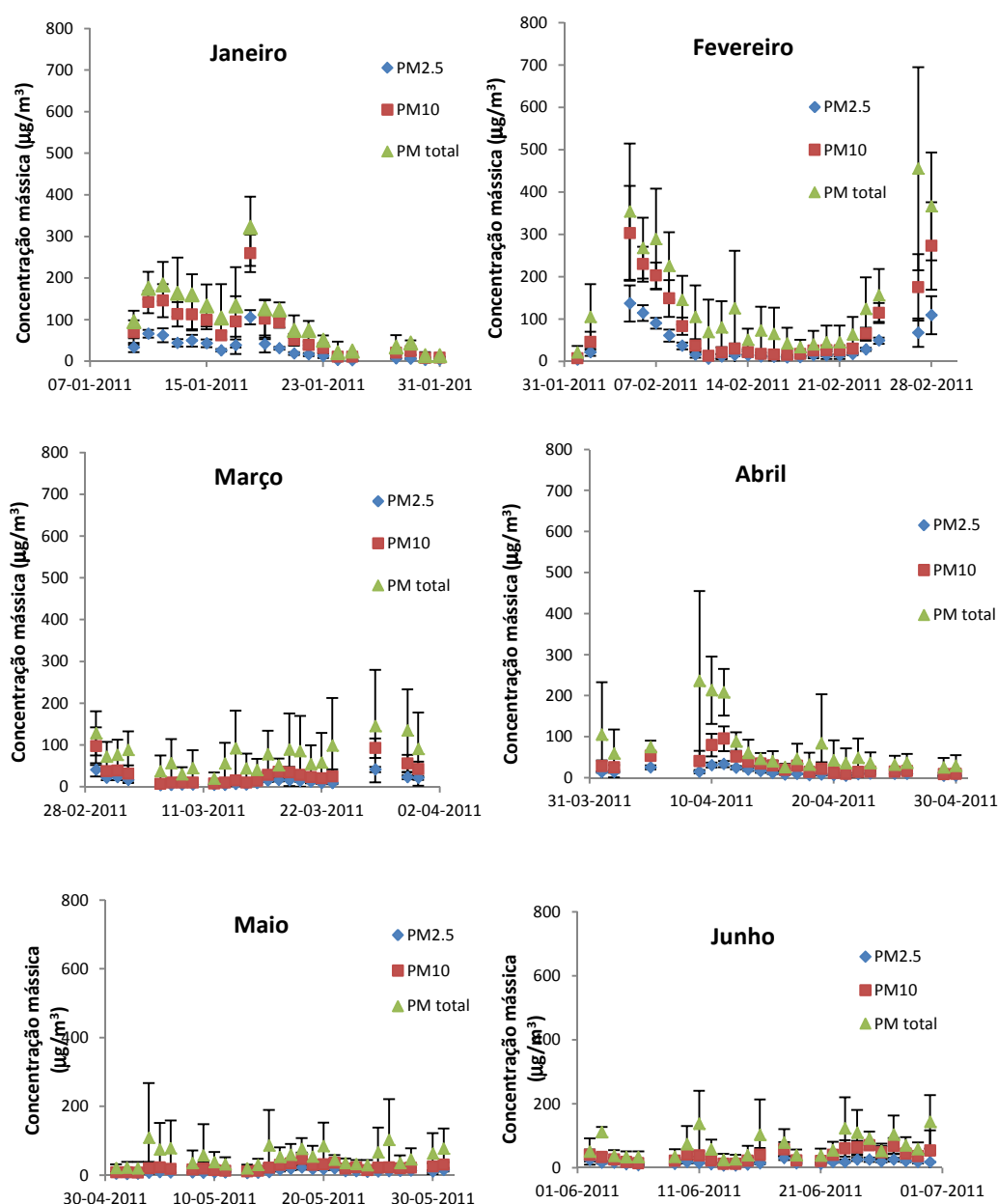


Figura 6.12: Distribuição das concentrações médias diárias de PM e o desvio padrão nos primeiros 6 meses do ano.

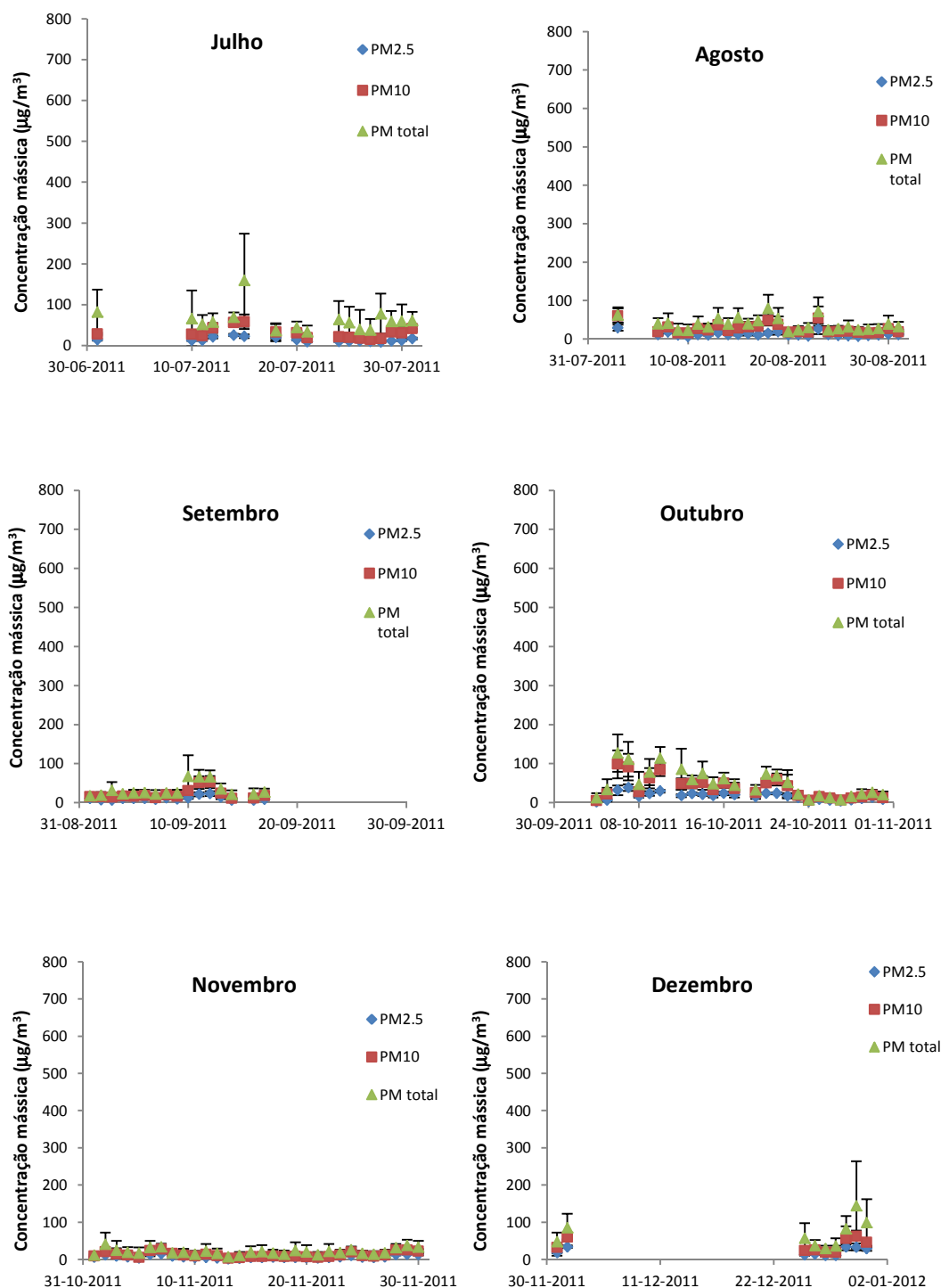


Figura 6.13: Distribuição das concentrações médias diárias e o desvio padrão nos últimos 6 meses do ano.

Facilmente se observa uma forte variabilidade das concentrações nos primeiros meses do ano, principalmente em Janeiro e Fevereiro como já se havia dito anteriormente. No entanto agora pode-se observar com mais clareza que, nos dias em que há picos de

concentração nestes dois meses, o desvio padrão aumenta significativamente nas PM₁₀ e PM total, ou seja, é de supor que os eventos de poeiras contribuam consideravelmente para os desvios nestas classes. Nas PM_{2,5}, também se nota algum desvio, no entanto não é muito significativo. A partir de Maio, inclusive, as concentrações de PM_{2,5} e PM₁₀ não variam muito ao longo dos dias, assim como o seu desvio padrão. Em relação às PM totais, estas também decrescem consideravelmente a partir de Maio, mas em alguns meses há sempre alguns desvios relativamente significativos relativamente à sua média diária, provavelmente de origem no local, ou de fontes nas redondezas.

6.3. Aplicação do modelo HYSPLIT

A análise de *clusters* que já foi descrita anteriormente, permite então juntar todas as trajetórias retrógradas calculadas a um *cluster* apropriado. Desta forma, é possível obter padrões de massas de ar. Neste trabalho, optou-se por fazer simulações de trajetórias retrógradas com a duração de 96h, sendo que por dia se fazia apenas uma simulação, às 00h UTC, obtendo-se um total de 364 trajetórias, uma trajetória não foi contabilizada devido à falta de dados meteorológicos para desenvolver uma trajetória retrograda com duração de 96h. De seguida, associou-se a concentração média diária de PM à respetiva trajetória.

Para correr o modelo, foi necessário introduzir alguns dados de entrada, nomeadamente os ficheiros meteorológicos, recorrendo-se para o efeito ao arquivo disponível pelo programa, neste caso o GDAS, que já foi descrito anteriormente. Outros dados de entrada fornecidos foram: coordenadas do local, a altitude, a duração da trajetória e a data.

Por fim, este modelo é também usado neste trabalho na análise de eventos de poeiras, através da análise múltipla de trajetórias, constituindo uma ferramenta útil para a compreensão do comportamento das trajetórias de massas de ar nesses dias.

6.3.1. Aplicação da análise de *clusters*

O modelo de cálculo do HYSPLIT assume que cada trajetória é definida como um *cluster*, ou seja, temos N trajetórias e N *clusters*. Na primeira iteração temos um par de trajetórias. Para todas as combinações de pares de trajetórias, a variância espacial (SPVAR) é calculada. O SPVAR consiste na soma das distâncias quadráticas entre os pontos da extremidade do *cluster* e a média das trajetórias nesse *cluster*. A variância espacial total (TSV) é a soma de todas as SPVAR de cada *cluster*. A combinação de *clusters* que apresentar menor aumento de TSV é escolhida. As iterações continuam até

que, os dois últimos *clusters* estejam combinados resultando em N trajetórias em um *cluster*. Geralmente, nas primeiras iterações o TSV vai aumentando, no entanto com o tempo esse aumento é pequeno e a um ritmo constante, até que, chega a um ponto que aumenta rapidamente, indicando que os *clusters* que estão a ser combinados, não são muito idênticos. Isto pode ser visualizado num gráfico (alteração da percentagem no TSV em função do número de *clusters*). O número de *clusters* escolhido depende do aumento da variação da percentagem de TSV. Assim, quando se encontra uma variação de TSV considerável, escolhe-se o número de *clusters* que se encontra antes dessa variação.

Na Figura 6.14 encontra-se a variação de TSV em função do número de *clusters* para o ano de 2011. Optou-se por escolher 4 *clusters*, apesar de 10 também poder ser uma opção, no entanto, neste último caso tornar-se-ia um valor algo excessivo e a variação do TSV não é muito elevada.

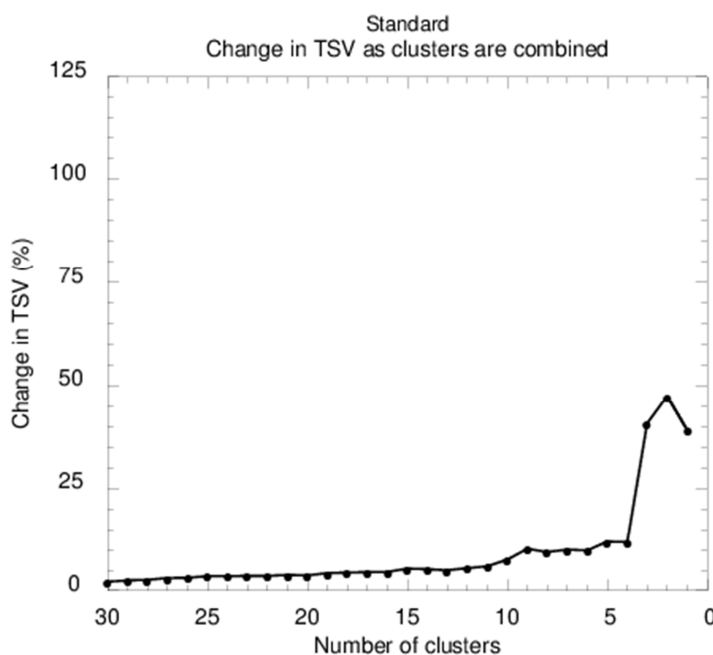


Figura 6.14: Representação da variação da percentagem de TSV em função do número de *clusters* para o ano de 2011.

A Figura 6.15 ajuda a perceber as origens das massas de ar que atingiram o local durante o ano. Cada *cluster* representa as trajetórias retrógradadas de 96h originadas pelo modelo. Da análise da figura, verifica-se que, ao longo do ano, as trajetórias têm origem maioritariamente no Oceano Atlântico. Claramente se nota que a predominância das massas de ar é de Norte, Nordeste, havendo uma pequena percentagem de Sul/Sudeste (*cluster* 3). O *cluster* 1 é o que agrega um maior número de trajetórias, seguido do *cluster*

2. Ambos contêm trajetórias predominantes do Oceano Atlântico, no entanto o *cluster* 1 possui um movimento de massas de ar mais rápido que o *cluster* 2. O *cluster* 4, é o que contém trajetórias de massas de ar com origem na parte mais central do continente africano

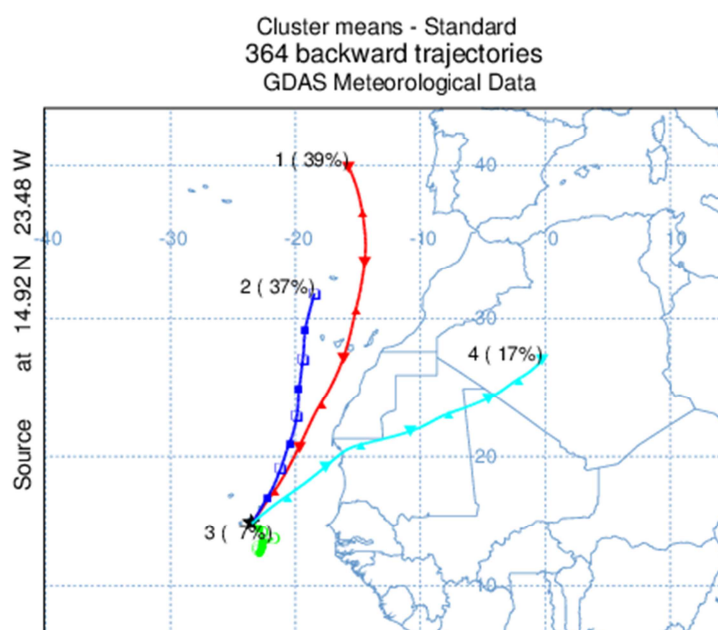


Figura 6.15: Representação em *clusters*, das trajetórias retrógradadas com duração de 96h, que atingiram a cidade de Praia para o ano de 2011.

A Figura 6.16 representa as trajetórias que compõem cada *cluster* para o ano de 2011 e na Figura 6.17 as respectivas concentrações médias diárias associadas a cada *cluster*.

Analisando a Figura 6.16 verifica-se que, para o *cluster* 1, as trajetórias de massas de ar têm origem no norte do Oceano Atlântico, em Portugal, Espanha e ainda a região ocidental do norte de África. As trajetórias representadas pelo *cluster* 2 têm origem a sudoeste da costa portuguesa, sendo que, algumas trajetórias também têm origem perto dos Açores e ainda há a origem de trajetórias da costa africana. Este *cluster* diferencia-se do primeiro devido ao facto destas trajetórias serem mais lentas, ou seja, demoram mais tempo a chegar a Cabo Verde. O *cluster* 3, é composto por poucas trajetórias que têm origem perto do arquipélago, ou quando a distância é maior a origem das trajetórias é sobretudo de sul/sudeste/sudoeste de Cabo Verde. Por fim o *cluster* 4, mostra que, as trajetórias de massas de ar provêm sobretudo do continente africano, sendo evidente que há poucas trajetórias com origem no sul da costa espanhola. As trajetórias deste *cluster* têm origem de países como a Mauritânia, Mali, Argélia e Marrocos.

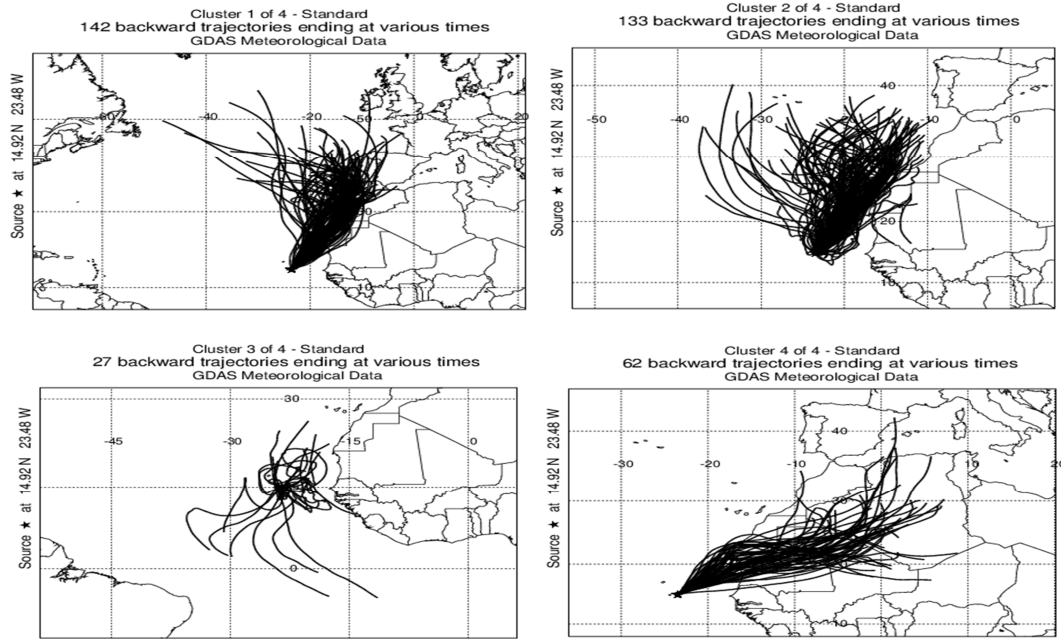
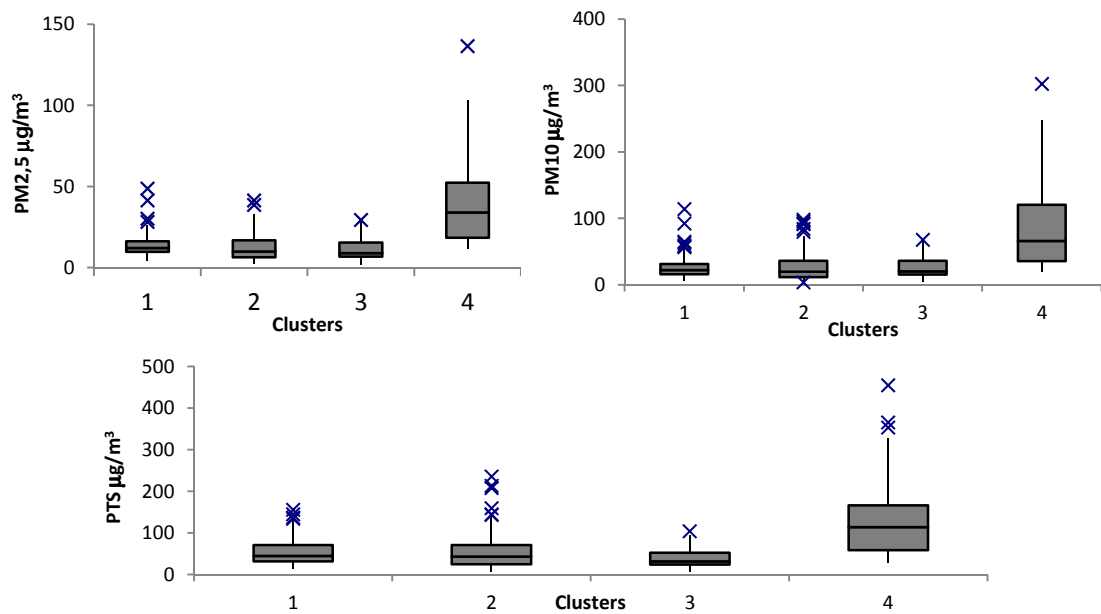

 Figura 6.16: Representação das trajetórias que compõem cada *cluster* para o ano de 2011.


Figura 6.17: Representação da concentração média diária associada a clusters compostos por trajetórias retrógradas com duração de 96h.

Analisando agora a Figura 6.17 e tendo em conta os resultados obtidos da Figura 6.16, nota-se em todas as classes de PM que, as concentrações mais elevadas estão no *cluster* 4, como seria de prever, uma vez que as massas de ar provêm substancialmente do continente africano, de áreas áridas, onde está situado o deserto do Sahara. O *cluster*

1 como contém trajetórias que passam por regiões com atmosferas poluídas, como é o caso de Portugal e Espanha, podem transportar consigo maiores concentrações de PM e que podem estar associadas aos *outliers* verificados para todas as classes de PM analisadas. Já no cluster 2, este apresenta concentrações de PM₁₀ ligeiramente maiores que as verificadas no cluster 1, provavelmente devido ao facto de algumas trajetórias terem origem na Mauritânia e que podem transportar consigo poeiras minerais. Este facto é também observado para as PTS, pela existência de *outliers* que representam concentrações de PTS mais elevadas que as verificadas no *cluster 1*. Finalmente, o *cluster 3* apresenta concentrações idênticas aos clusters 1 e 2 para as PM_{2,5} e PM₁₀, no entanto há uma ausência significativa de *outliers* com concentrações elevadas e as suas concentrações de PTS são menores que os outros *clusters*. Este é o *cluster* onde as massas de ar têm origem no oceano, perto do arquipélago de Cabo Verde e assim é provável que as suas concentrações sejam menores que as verificadas nos outros *clusters*.

6.4. Seleção de eventos de poeiras

De modo a compreender como em certos dias do ano se obtiveram concentrações de poeiras elevadas, optou-se por analisar os perfis do vento (velocidade e direção) e as trajetórias retrógradas de massas de ar num curto período de tempo de 48h e comparar com as concentrações obtidas pelo GRIMM nesses dias.

Na Figura 6.18 estão representados os perfis de velocidade e direção do vento, para os dias em que ocorreram os principais eventos de transporte de poeiras e na Figura 6.19 as concentrações de PM_{2,5} e PM₁₀ observadas.

Nota-se que, durante os dias representados, o vento soprou sempre do primeiro quadrante, ou seja, os ventos sentidos no local, sopraram sempre da direção do continente africano. A concentração máxima atingida foi registada no dia 5 de Fevereiro e teve um valor de 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em PM₁₀ e de 215 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{2,5}. Os dias 11 a 16 de Janeiro ficaram marcados por concentrações elevadas e persistentes de PM, a que se seguiu uma subida brusca no dia 17 de Janeiro, situação que se manteve durante 2 dias.

Por fim, olhando para as trajetórias de massas de ar (Figura 6.20), nota-se que estas vêm de uma altitude entre 750m e 1500m, decrescendo ao longo do seu percurso. Uma vez chegando perto da costa africana, as trajetórias decrescem rapidamente em altitude, aumentando a deposição das poeiras e promovendo a ascensão de sal marinho. No geral, as massas de ar têm origem na Mauritânia, Mali e Marrocos, países onde se situa o deserto do Sahara. Na maior parte dos casos, nos eventos mais fortes, as massas de ar

provêm de altitudes perto dos 1000m ou superiores, sendo que as concentrações são menores quando as massas de ar provêm de altitudes menores.

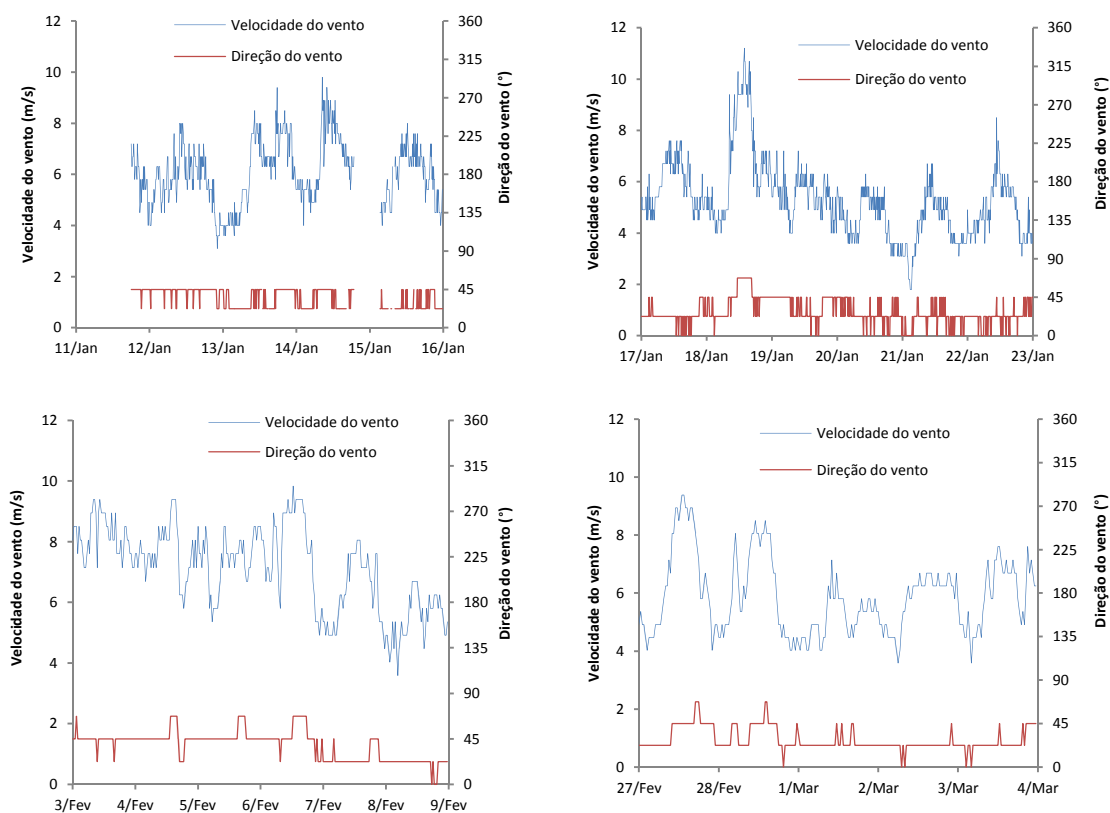


Figura 6.18: Representação dos perfis de velocidade e direção do vento, nos dias em que ocorreram transportes de poeiras do deserto.

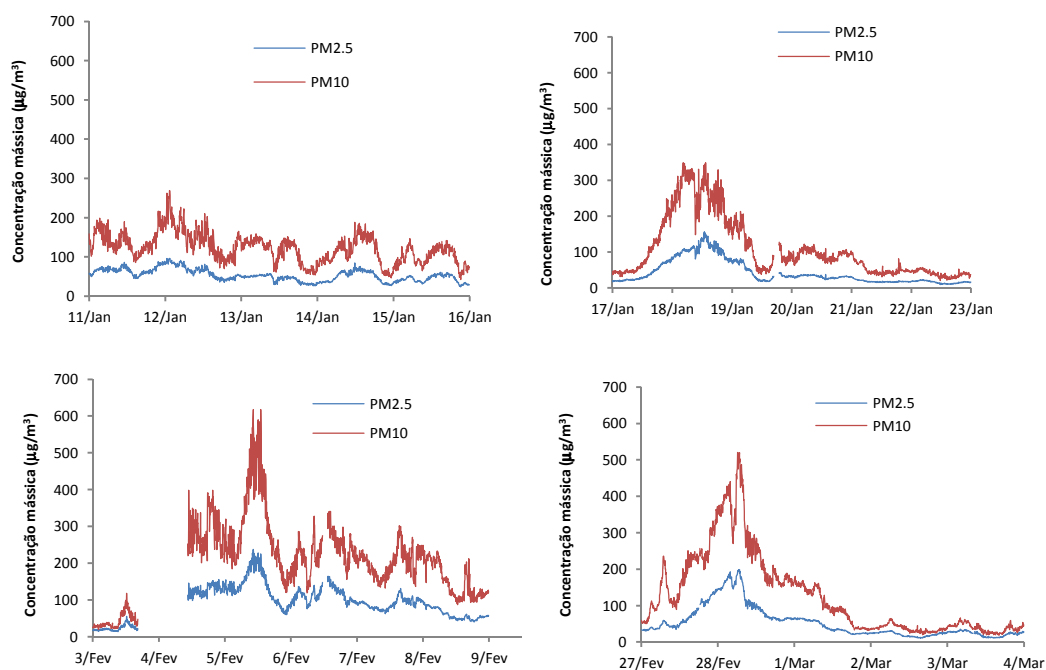


Figura 6.19: Perfis de concentração registados durante os eventos de poeiras no local em 2011.

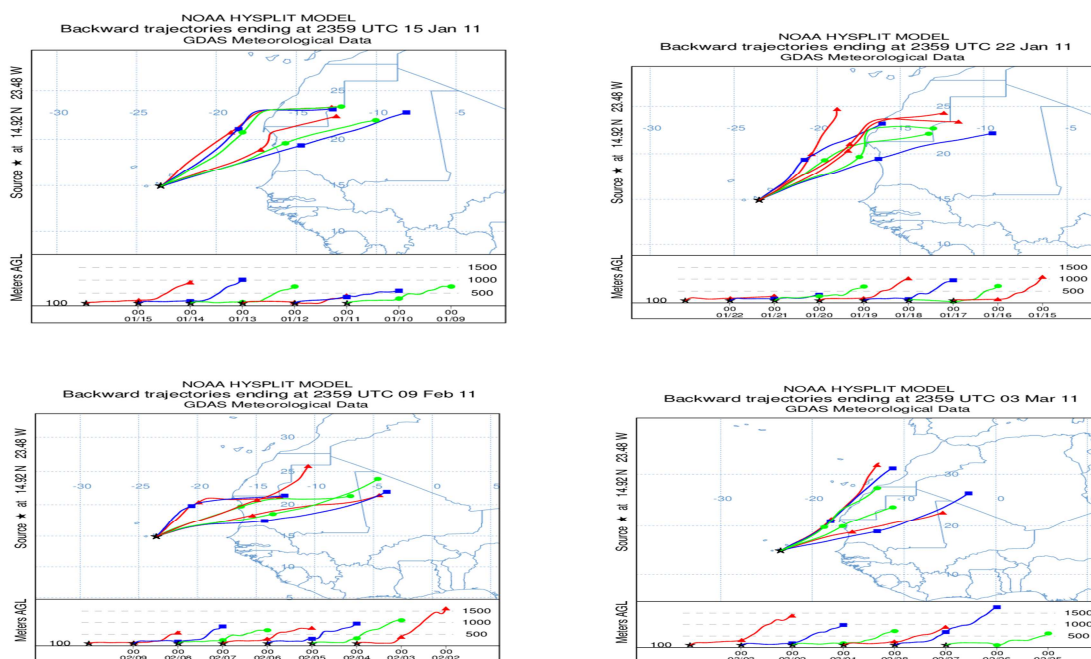


Figura 6.20: Representação das trajetórias retrógradas de massas de ar, (48h) para os períodos em que ocorreram eventos de poeiras mais intensos.

6.4.1. Distribuição de partículas por tamanhos

A análise da distribuição de partículas por tamanhos centrou-se nos dias em que se observaram maiores concentrações de partículas, ou seja, nos dias em que houve um transporte elevado de poeiras do Sahara. Para efeitos de comparação, os resultados obtidos foram relacionados com dias em que houve somente influência marítima, isto é, dias em que as concentrações de partículas em suspensão seriam, à partida mais baixas.

A Figura 6.21 mostra as distribuições por tamanhos da concentração numérica das partículas do aerossol, ambos em escala logarítmica.

Como seria de esperar, as maiores concentrações encontraram-se sob a influência de ventos do Sahara, com uma concentração máxima de $346,24 \text{ cm}^{-3}$, registada no dia 28 de Fevereiro. A fração fina, nas duas figuras, é a que mais contribui para a concentração numérica. Na figura da esquerda, observa-se uma tendência idêntica nos 4 dias analisados. Assim, entre os diâmetros $0,265$ e $0,615 \mu\text{m}$, ocorrem oscilações nas concentrações, decrescendo a partir dos $0,615 \mu\text{m}$ até $2,25 \mu\text{m}$ a um ritmo lento e depois abruptamente. Este decréscimo sugere que há uma forte influência das partículas do Sahara na gama de tamanhos de $0,265$ a $0,615 \mu\text{m}$ uma vez que, ao comparar com a figura da direita, o comportamento nesta gama de tamanhos não é idêntico. Sob a influência de ventos de origem marinha (figura da direita), as concentrações registadas são muito inferiores às observadas na situação anterior. Isto sucede logo a partir do diâmetro $0,29 \mu\text{m}$, sendo que para alguns diâmetros a concentração é 80 vezes mais baixa do que a observada sob a influência de ventos do Sahara.

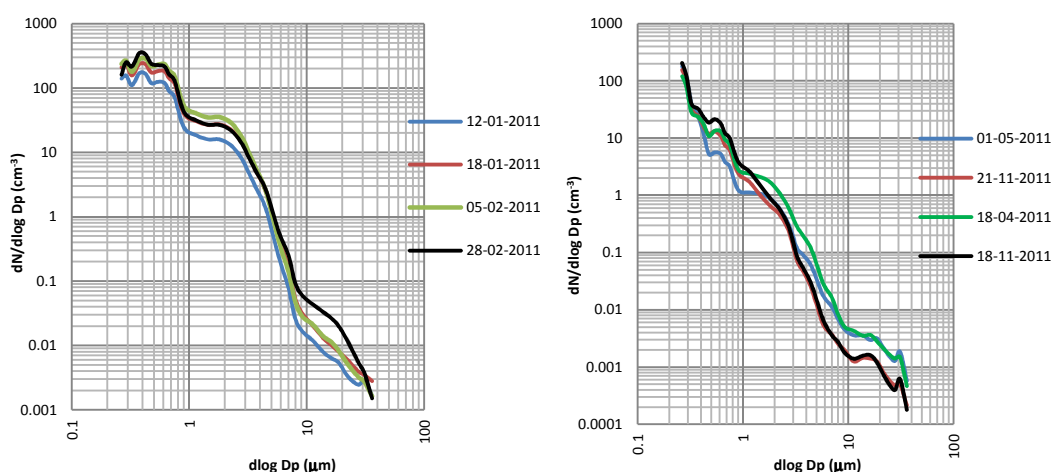


Figura 6.21: Distribuição média diária da concentração numérica das partículas em função do tamanho sob influência de ventos do Sahara (esquerda), e sob a influência de ventos marinhos, (direita).

A distribuição por tamanhos da área das partículas está representada na Figura 6.22. Do lado esquerdo (influência do Sahara), as partículas são caracterizadas essencialmente por dois modos, um com diâmetro compreendido entre 0,265 e 1 μm , em que há bastante ruído nas concentrações observadas. O outro modo, com diâmetros compreendidos entre 1 e 9 μm , é onde ocorrem as áreas elevadas, por exemplo, para no dia 5 de Fevereiro observa-se um valor de $462,65 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$. Em geral, a partir do diâmetro 2,75 μm até ao 9 μm há um decréscimo acentuado na área das partículas, parâmetro que se mantém relativamente estável na fração grosseira, à exceção do dia 28 de Fevereiro, em que se nota um aumento da concentração entre os diâmetros 0,9 e 16,25 μm e depois uma diminuição. Já para os dias com influência marinha, as áreas máximas ocorrem na gama de diâmetros mais baixa. À medida que o diâmetro das partículas aumenta, notam-se várias flutuações nas concentrações, no entanto não são tão significativas como na figura da esquerda. Ao comparar em termos de área as duas figuras, verifica-se que sob a influência de ventos do Sahara podem obter-se áreas superficiais quase 100 vezes maiores que a de influência de ventos marinhos. De um modo geral, para ambos os casos, a fração fina é aquela que mais contribui para a área das partículas por unidade de volume.

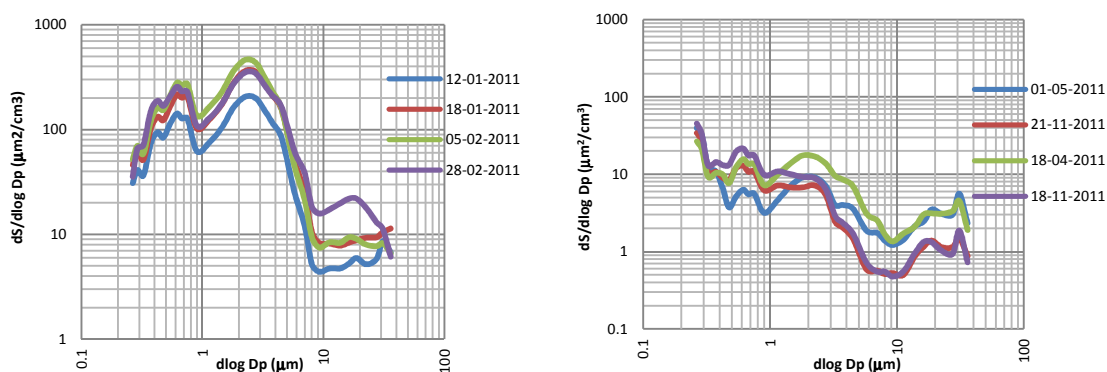


Figura 6.22: Distribuição média diária da área das partículas, em função do seu diâmetro, sob influência de ventos do Sahara, (esquerda) e influência de ventos marinho, (direita).

Uma vez que, em termos gráficos a distribuição mássica por tamanhos e a distribuição volúmica por tamanhos é igual, optou-se por fazer uma análise conjunta.

A Figura 6.23 representa a distribuição média mássica e volúmica por tamanhos, do lado esquerdo com influência do Sahara e do lado direito com influência marítima.

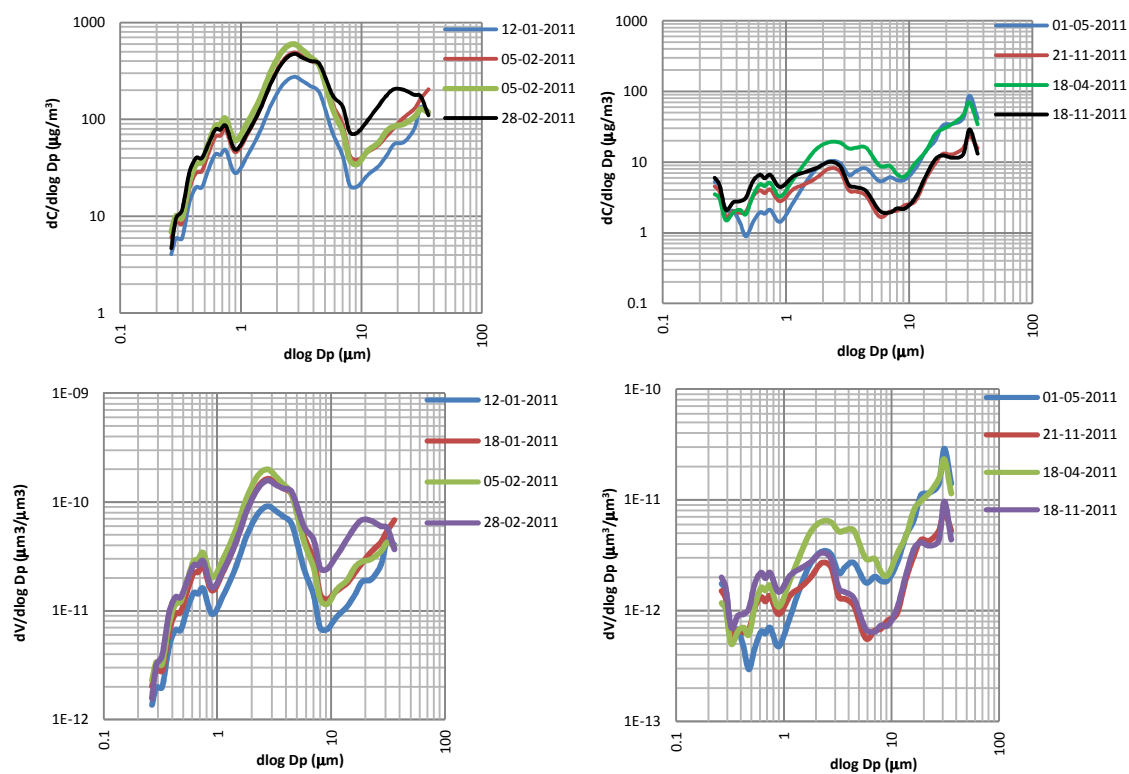


Figura 6.23: Distribuição média diária das partículas em concentração mássica, (acima) e volúmica (abaixo), em função do seu diâmetro, sob a influência do Sahara, (esquerda) e sob a influência marinha, (direita).

De um modo geral, verificam-se 3 modos nos dias em que houve influência do Sahara. O primeiro, entre 0,265 e 0,9 μm , o segundo entre 0,9 μm e 8 μm e um terceiro que ocorre para diâmetros superiores a 8 μm , mas cujo máximo não é possível identificar, por limitações do aparelho de medição. Contudo, parece ser no segundo modo que há uma maior contribuição das poeiras para o aumento da concentração mássica e volúmica. Apesar de não haver dados para completar o terceiro modo, parece que este se trata o segundo com maior contribuição para a concentração mássica e volúmica. Por fim, nos dias de influência marinha pode-se observar que a fração grosseira, principalmente com diâmetro maior que 10 μm é a que mais contribui para a concentração mássica e volúmica.

Comparando agora os resultados deste estudo, com obtidos anteriormente em Cabo Verde por Kandler *et al.*, (2011), e que se reproduzem na Figura 6.24, facilmente se

observam algumas diferenças. Reduzindo o intervalo do diâmetro das partículas para 0,265-36 μm , que é o mesmo intervalo das figuras acima, observa-se que para as concentrações numéricas, nos eventos de poeira em 2008 a concentração máxima é obtida para diâmetros das partículas muito próximo de 1 μm , enquanto em 2011 conforme a Figura 6.21 indica, atinge-se um máximo para o diâmetro de 0,325 μm . No geral, as oscilações entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados obtidos em 2008 para dias com influência desértica é idêntico, mas as oscilações em 2008 ocorrem para diâmetros superiores em relação a 2011. Em termos de concentração numérica, relativamente à influência marinha, para os dois casos, o comportamento é bastante semelhante. Em relação à distribuição volúmica por tamanhos, nos resultados de 2008, verifica-se que é nos diâmetros compreendidos entre 0,265 μm e 11 μm que estão as poeiras vindas do deserto. Comparando com os resultados obtidos na Figura 6.23, o comportamento da distribuição volúmica por tamanhos em 2008 é diferente tanto para a influência do Sahara como a influência marinha, onde na figura se atingem concentrações máximas para diâmetros próximos de 10 μm para os dois casos. Estas diferenças podem estar relacionadas com o método de medição e ainda erros intrínsecos dos aparelhos.

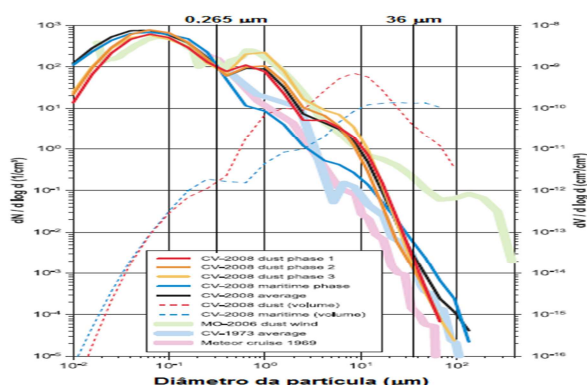


Figura 6.24: Distribuição numérica e volúmica por tamanhos do aerossol observados em Cabo Verde durante o ano de 2008. (adaptado de Kandler *et al.*, 2011).

6.4.2. Diâmetro médio das partículas

O cálculo dos diâmetros médios das partículas foi feito tendo em conta as expressões apresentadas na secção 2.5. Os dias escolhidos são os referentes aos episódios de poeiras do Sahara e ainda os episódios em que há influência marítima.

A Tabela 6.1 e a Tabela 6.2 mostram os valores de diâmetro médio numérico e a sua variância, para os dias com influência do Sahara e com influência marinha respetivamente. Observa-se que, para todos os dias de influência do Sahara, os

diâmetros médios correspondentes são maiores do que nos dias com influência marinha. A variância é maior no primeiro caso, o que faz sentido, uma vez que, as concentrações nestes dias podem variar muito. No segundo caso, a variância é mais baixa, dado que, nestes dias as concentrações são baixas e oscilam pouco. De um modo geral, são as partículas com diâmetro a rondar os 0,63 μm que mais contribuem para a concentração em número. Comparando os resultados obtidos com resultados de outros estudos, Afeti *et al.*, (2000) obteve um diâmetro médio de 1 μm em medições realizadas perto do Golfo da Guiné, durante o período de Harmatão, e obteve um diâmetro médio para situações normais de 1,32 μm . Já McTainsh e Walker (1982) obtiveram um diâmetro médio de 8,9 μm em Kano, Nigéria. Por fim, Adedokun *et al.*, (1989) obteve um diâmetro médio de 3,12 μm em Ile-Ife, também na Nigéria. Existe então uma variedade notável na diferença dos diâmetros obtidos por diversos autores, e também parece lógico que o local onde as partículas são medidas é importante para estimar o diâmetro médio. Devido à distância da fonte de poeiras, é normal que Cabo Verde seja o local onde se obtém o menor diâmetro médio numérico das partículas, devido à deposição do material particulado mais grosseiro, que, vai ocorrendo ao longo do trajeto das massas de ar. Em contra partida, a Nigéria é um país muito próximo das fontes de poeiras, sendo normal o diâmetro médio numérico das partículas seja mais elevado.

Tabela 6.1: Diâmetro médio numérico e variância das partículas para dias em que ocorreram eventos de poeiras.

Data	\overline{Dp} (μm)	σ^2 (μm)
12-01-2011	0,61	0,29
18-01-2011	0,64	0,33
05-02-2011	0,65	0,31
28-02-2011	0,61	0,29

Tabela 6.2: Diâmetro médio numérico e variância das partículas para dias sob influência de ventos marinhos.

Data	\overline{Dp} (μm)	σ^2 (μm)
18-04-2011	0.44	0.17
01-05-2011	0.35	0.09
18-11-2011	0.39	0.07
21-11-2011	0.43	0.07

6.4.3. GRIMM vs AERONET

Os resultados obtidos no presente trabalho foram ainda comparados com os obtidos pelo AERONET (AErosol RObotic NETwork), que se trata de um detetor remoto terrestre, que através de espectrofotómetros e radiómetros solares, consegue avaliar as propriedades dos aerossóis. Para tal, usou-se a informação disponível na página daquela rede na *internet*, (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>), tendo-se descarregando os ficheiros correspondentes às médias diárias para os dias em que ocorreram eventos de poeiras e para os dias que houve influência marinha. O local onde está localizado o equipamento é na ilha do Sal, Cabo Verde, com coordenadas geográficas de 16°43'58" N e de 22°56" O, com uma elevação de 60m. Alguns dados foram descarregados com nível de qualidade 1.5 e outros com nível 2. No nível 1.5, há uma triagem dos dados e são eliminados os dados afetados pelas nuvens. O nível 2 é um nível em que os dados são revistos manualmente de modo assegurar a qualidade máxima.

Uma vez que o AERONET disponibiliza os dados em função do raio dos canais, e não do diâmetro, optou-se por fazer o tratamento de dados do GRIMM também em função do raio, para facilitar a análise.

A Tabela 6.3 e a Tabela 6.4 mostram os resultados obtidos para o raio efetivo (r_{efetivo}), raio médio volúmico (VMR) e o respetivo desvio padrão a partir do GRIMM e do AERONET, para os dias em que houve influência do Sahara e para os dias sob influência marinha respetivamente.

Os resultados constantes na Tabela 6.3 para o GRIMM e para o AERONET, referentes ao r_{efetivo} , demonstram semelhanças, exceto para o dia 5 de Fevereiro, em que se nota uma maior contribuição das partículas com um r_{efetivo} de 1,38 μm . O raio médio volúmico, também não difere muito de um dispositivo para o outro, à exceção do dia 28 de Fevereiro em que, se obteve um VMR de 2,14 μm para o GRIMM e 1,52 μm para o AERONET. Os desvios padrão são maiores para o GRIMM, qualquer que seja o dia, que significa que há maiores desvios ao valor central nos dados obtidos por este aparelho.

Os valores registados na Tabela 6.4, são bastante diferentes entre si. Por exemplo, para os dias 18 de Abril e 1 de Maio, os valores do r_{efetivo} são parecidos no GRIMM, mas ao comparar estes com os observados nos dias 21 e 18 de Novembro, nota-se uma grande diferença, apesar das massas de ar serem igualmente de origem marítima. Ao olhar agora para os valores registados pelo AERONET, e apesar de não estar disponível o valor para o dia 18 de Novembro, facilmente se observa uma diferença significativa no r_{efetivo} dos dias 18 de Abril e 1 de Maio para o dia 21 de Novembro. A irregularidade de resultados observada na cidade da Praia, sob a influência de massas de ar de origem

marítimo, mostra que as concentrações de partículas são muito dependentes das condições meteorológicas do local e das fontes de partículas que o rodeiam. O mesmo acontece na ilha do Sal, em que os valores são bastante diferentes entre a primeira e a segunda metade do ano, sobretudo referentes ao r_{efetivo} . No entanto, deve ter-se em conta que a incerteza da comparação feita pode-se revelar elevada, uma vez que nos cálculos dos parâmetros pelo AERONET, a concentração numérica é dada em número de partículas por cm^2 (realiza as medições em toda a coluna atmosférica) ao passo que para o GRIMM a concentração numérica é dada em número de partículas por cm^3 (medições à superfície).

Tabela 6.3: Valores de r_{efetivo} , raio médio volúmico e desvio padrão para o GRIMM e AERONET nos dias em que ocorreram eventos de poeiras.

Data	GRIMM			AERONET		
	$r_{\text{efetivo}} (\mu\text{m})$	VMR (μm)	$\sigma\text{v} (\mu\text{m})$	$r_{\text{efetivo}} (\mu\text{m})$	VMR (μm)	$\sigma\text{v} (\mu\text{m})$
12-01-2011	1,07	1,83	1,09	1,06	1,65	0,760
18-01-2011	1,11	1,80	1,02	1,06	1,50	0,685
05-02-2011	1,03	1,59	0,98	1,38	1,82	0,646
28-02-2011	1,19	2,14	1,11	1,07	1,52	0,708

Tabela 6.4: Valores de r_{efetivo} , raio médio volúmico e desvio padrão para o GRIMM e AERONET nos dias com influência marítima.

Data	GRIMM			AERONET		
	$r_{\text{efetivo}} (\mu\text{m})$	VMR (μm)	$\sigma\text{v} (\mu\text{m})$	$r_{\text{efetivo}} (\mu\text{m})$	VMR (μm)	$\sigma\text{v} (\mu\text{m})$
18-04-2011	1,50	4,10	1,69	0,678	1,49	1,11
01-05-2011	1,67	5,61	1,72	0,599	1,23	1,10
21-11-2011	0,829	2,78	1,42	0,322	1,07	1,60
18-11-2011	0,708	2,20	1,62	N/D		

De modo a comparar o comportamento gráfico da distribuição volúmica por tamanhos dada pelo GRIMM e pelo AERONET, transferiram-se para este documento as representações gráficas geradas no sítio do AERONET na internet. A Figura 6.25 e a Figura 6.26 representam a distribuição volúmica por tamanhos do AERONET, para dias sob influência de ventos do deserto e influência marinha respetivamente. Ao comparar os resultados da Figura 6.25 e Figura 6.26 com a Figura 6.23 rapidamente se notam as diferenças. Ao passo que para o AERONET nos dias sob influência dos ventos do deserto, apenas se verifica um modo na distribuição volúmica por tamanhos, nos

resultados obtidos pelo GRIMM fazem-se notar 3 modos. O mesmo acontece para os dias sob influência de ventos marinhos, onde no AERONET os resultados mostram a existência de 2 modos, um para a fração fina e outro para a fração grosseira. Estes dois métodos revelam-se diferentes entre si devido aos seus princípios de funcionamento e portanto, uma comparação entre estes a nível de distribuição de partículas por tamanhos não é aconselhável.

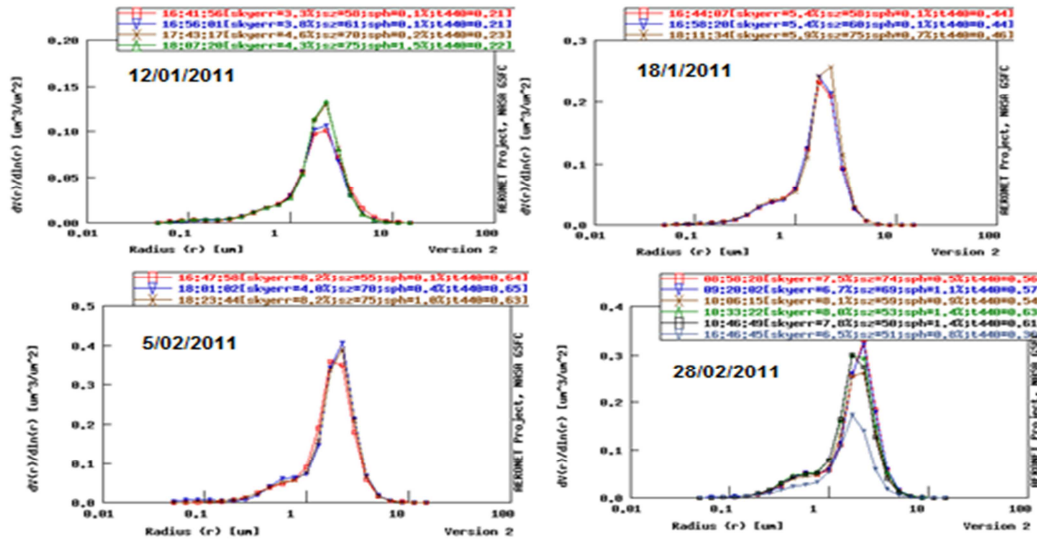


Figura 6.25: Representação da distribuição volúmica por tamanhos pelo AERONET para dias sob influência de ventos do deserto.

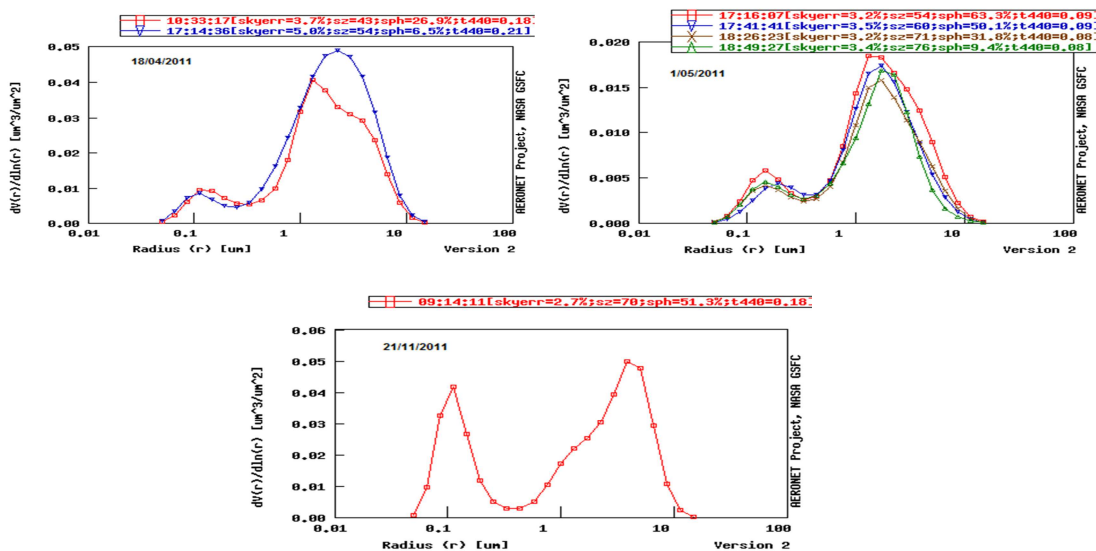


Figura 6.26: Representação da distribuição volúmica por tamanhos pelo AERONET para dias sob influência de ventos marinhos.

6.5. Medições de carbono negro equivalente

Devido à grande quantidade de dados, optou-se por fazer as médias diárias de CNeq e as médias mensais e o respetivo desvio padrão, para cada comprimento de onda.

Na Figura 6.27 estão representadas as concentrações médias diárias de CNeq medidas com o *Aethalometer*. Ao longo do ano observam-se várias oscilações na concentração de CNeq sendo de destacar os valores pico em que as concentrações de CNeq variam inversamente com o comprimento de onda. Estes casos ocorrem nos dias 18 de Janeiro ($1237 \text{ ng/m}^3 @370\text{nm}$), 6 e 28 de Fevereiro (2115 ng/m^3 e $1211,92 \text{ ng/m}^3 @370\text{nm}$) e ainda no mês de Dezembro, em que os poucos dados disponíveis mostram a mesma relação inversa entre CNeq e comprimento de onda. Isto acontece, porque, como já foi referido anteriormente, as poeiras do Sahara contêm óxidos de ferro, composto que absorve a radiação preferencialmente na região do ultra violeta (UV) e visível e, como já foi verificado nos subcapítulos anteriores, os meses de Janeiro e Fevereiro foram os meses em que, se verificaram maiores concentrações de PM, devido à presença de poeiras vindas do deserto. O termo CNeq deve-se precisamente ao facto do *Aethalometer* não medir apenas CN puro, mas também outros compostos que podem estar mascarados na amostra.

Nos restantes meses do ano, as concentrações de CNeq são maiores para comprimentos de onda mais elevados, havendo pequenas exceções onde as concentrações para comprimentos de onda mais pequenos se sobrepõem às concentrações para comprimentos de onda maiores, mas a diferença entre elas não é significativa. Isto sugere que nos restantes meses do ano, o transporte de poeiras dos desertos, tem pouca expressão nesta região.

A Figura 6.28 e a Figura 6.29 mostram as concentrações médias mensais de CNeq e o desvio padrão ao valor médio calculado a partir das médias diárias. As conclusões que se podem tirar em relação às concentrações médias mensais são as mesmas que se tiraram para as concentrações médias diárias. Em relação ao desvio padrão representado na Figura 6.29, nota-se desvios de grande magnitude nos meses de Janeiro, Fevereiro e Dezembro, mostrando o impacto que, em poucos dias de presença na região, as poeiras podem mudar drasticamente as concentrações de CNeq.

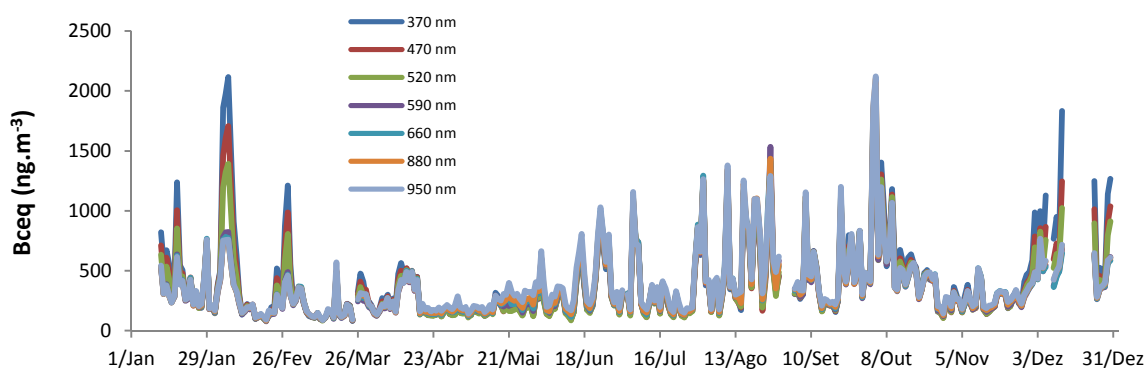


Figura 6.27: Representação da concentração média diária de CNeq medida com o *Aethalometer* ao longo do ano de 2011.

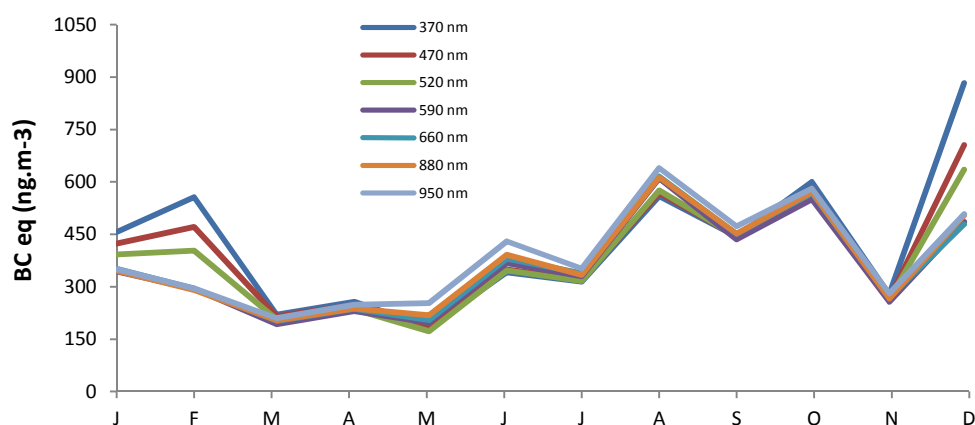


Figura 6.28: Representação da concentração média mensal de CNeq medida com o *Aethalometer* ao longo do ano de 2011.

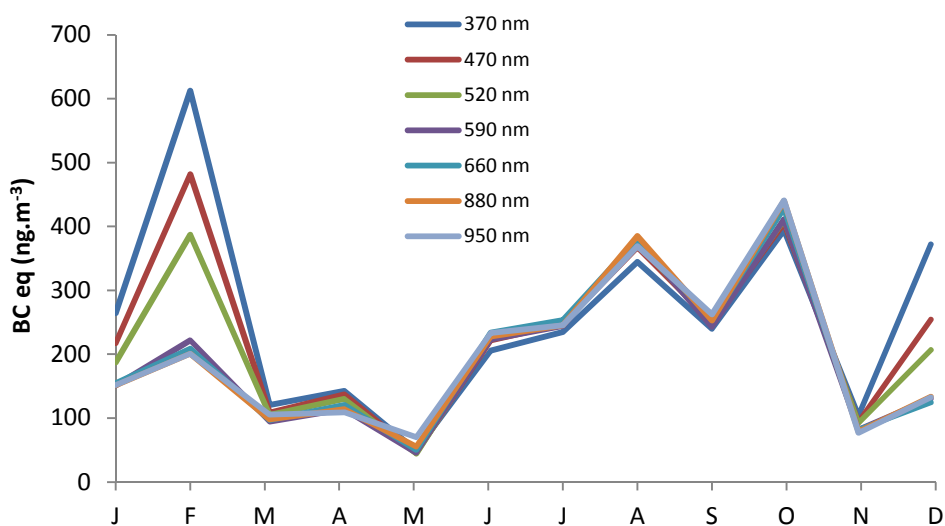


Figura 6.29: Representação do desvio padrão aos valores médios mensais de CNeq.

6.6. Resultados do coeficiente de absorção do aerossol

No cálculo dos coeficientes de absorção do aerossol, optou-se por escolher alguns dias em que ocorreram eventos de poeiras e ainda um período em que não houve esse transporte. Na Tabela 6.5, estão representados os dias escolhidos para o tratamento de dados que se segue.

Tabela 6.5: Intervalos de tempo escolhidos para o tratamento de dados.

Período	Tipo de transporte
15 a 20 Janeiro	Transporte do deserto
2 a 7 Fevereiro	
25 a 2 de Março	
15 a 20 de Abril	Transporte Marinho
28 a 3 Maio	
15 a 20 Novembro	

A Figura 6.30 e Figura 6.31, mostram os coeficientes de absorção do aerossol horários, para dias em que ocorreram eventos de poeiras do deserto e para dias sob a influência de ventos marinhos. As figuras foram ajustadas à mesma escala no eixo do y para facilitar a análise dos resultados.

Interpretando os resultados observa-se que, quando ocorre um evento de poeira, os coeficientes de absorção para, os comprimentos de onda 370, 470 e 520nm se elevam muito mais que os restantes, o que sugere então a presença de poeiras na amostra. O período de 2 a 8 de Fevereiro foi onde o evento de poeira se prolongou por mais tempo desde o dia 4 até pelo menos ao dia 8 de Fevereiro, ao contrário dos outros dois, em que o evento ocorreu por um período de cerca de 24 horas. Observando a Figura 6.31, pode-se verificar, no geral, coeficientes de absorção do aerossol baixos, além dos valores para os diferentes comprimentos de onda serem idênticos entre eles, não se notando uma sobreposição elevada dos comprimentos de onda mais baixos, como se tinha verificado na Figura 6.30. Isto é um indicador de que nestes dias não ocorreu um transporte de poeiras, uma vez que, a ausência de uma sobreposição elevada para comprimentos de onda mais baixos indica a ausência de partículas que absorvam a radiação nesta gama mais baixa de comprimentos de onda.

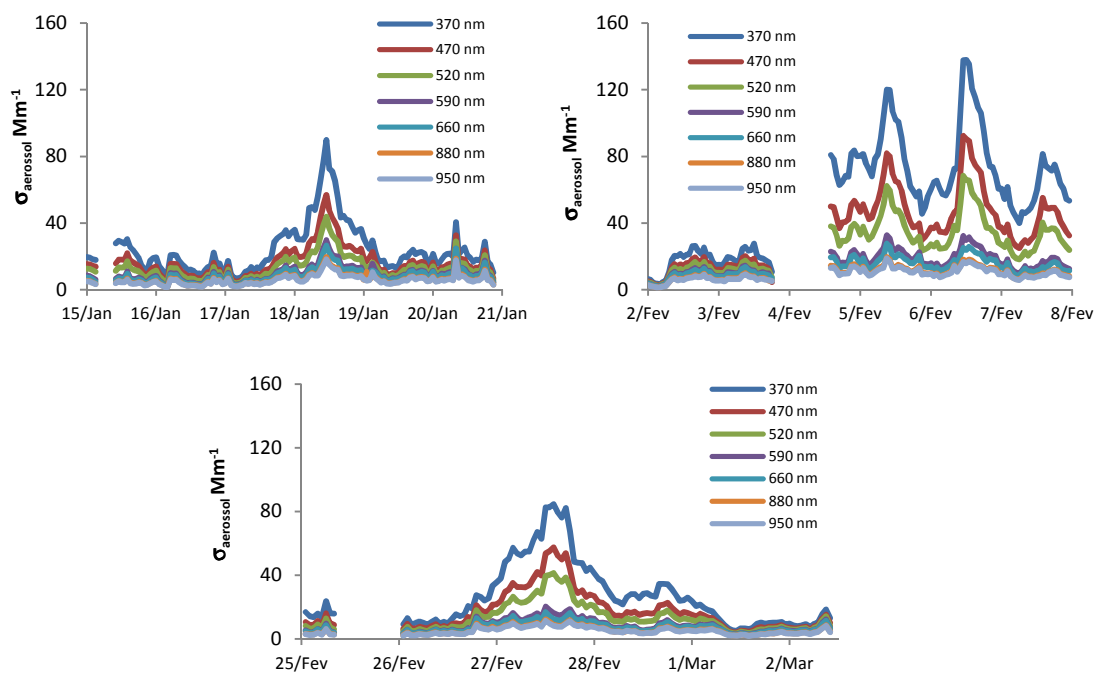


Figura 6.30: Representação dos coeficientes de absorção do aerossol horários para períodos em que ocorreram eventos de poeiras.

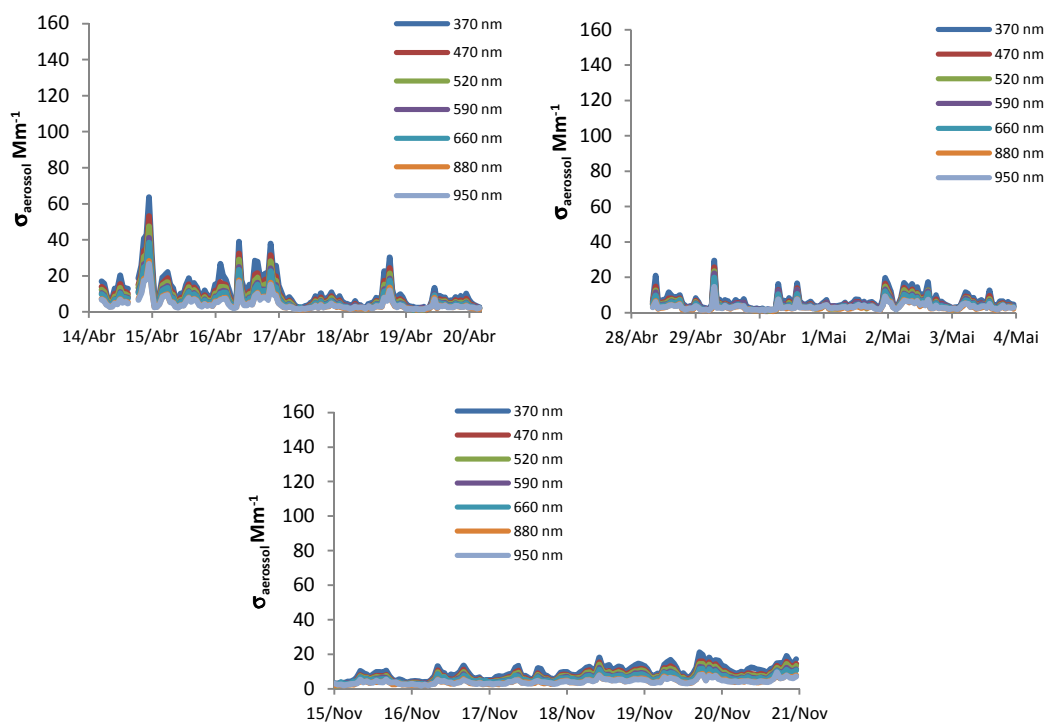


Figura 6.31: Representação dos coeficientes de absorção do aerossol horários para períodos sob a influência de ventos marinhos.

6.7. Resultados do modelo aplicado

De modo a separar as duas variáveis CN e poeiras, utilizou-se a equação 4.11, como ponto de partida. Os comprimentos de onda utilizados para correr o modelo estavam compreendidos entre 470 e 660 nm.

A Figura 6.32 apresenta os valores do expoente de absorção do aerossol, α_{aerossol} , obtidos a partir do declive da equação 4.14. Os valores de σ_{aerossol} utilizados na equação dizem respeito aos valores médios horários para o ano de 2011. A partir da figura torna-se possível achar o α e o β , que correspondem ao expoente de absorção do CN puro e da poeira pura, respetivamente. O α toma o valor de -1,2 que corresponde ao valor máximo do histograma, enquanto, β toma o valor de -4,2 uma vez que é quando a frequência toca no zero. Estes valores não são muito diferentes dos obtidos por, Fialho *et al.*, (2006).

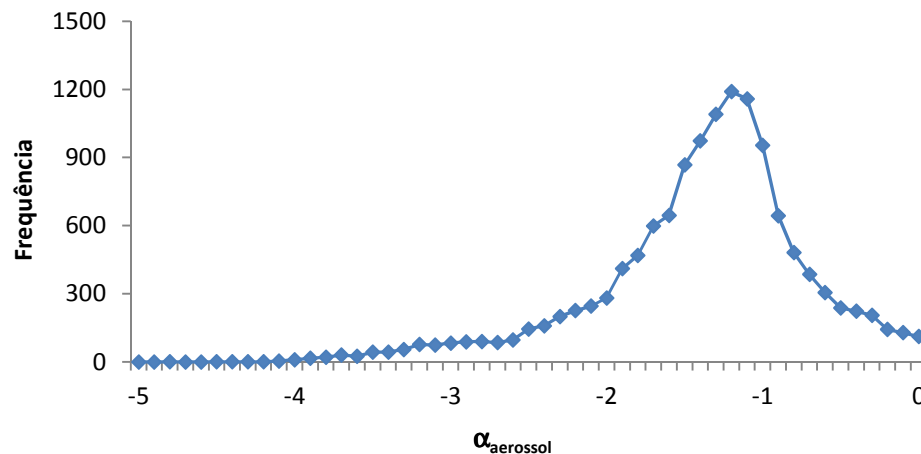


Figura 6.32: Estimativas de α_{aerossol} a partir da equação 4.14 e a partir das médias horárias disponíveis para o ano de 2011, os quadrados representam a frequência de α_{aerossol} .

Após a determinação de α e de β , procedeu-se à aplicação do modelo seguindo a equação 4.11, para separar o aerossol de CN e de poeira. Os resultados estão na Figura 6.33 e Figura 6.34, que apresentam os resultados para dias em que ocorreu transporte de massas de ar do deserto e para dias com transporte de massas de ar marinho. O modelo parece de alguma forma separar o CN das poeiras. O comportamento da curva do CN é bastante irregular, à exceção do mês de Novembro. O comportamento da linha da poeira atinge os maiores valores quando ocorre um fenómeno de transporte de poeiras do

deserto. Com a exceção desses casos, observa-se pela Figura 6.34, que os valores das poeiras se mantêm praticamente constantes.

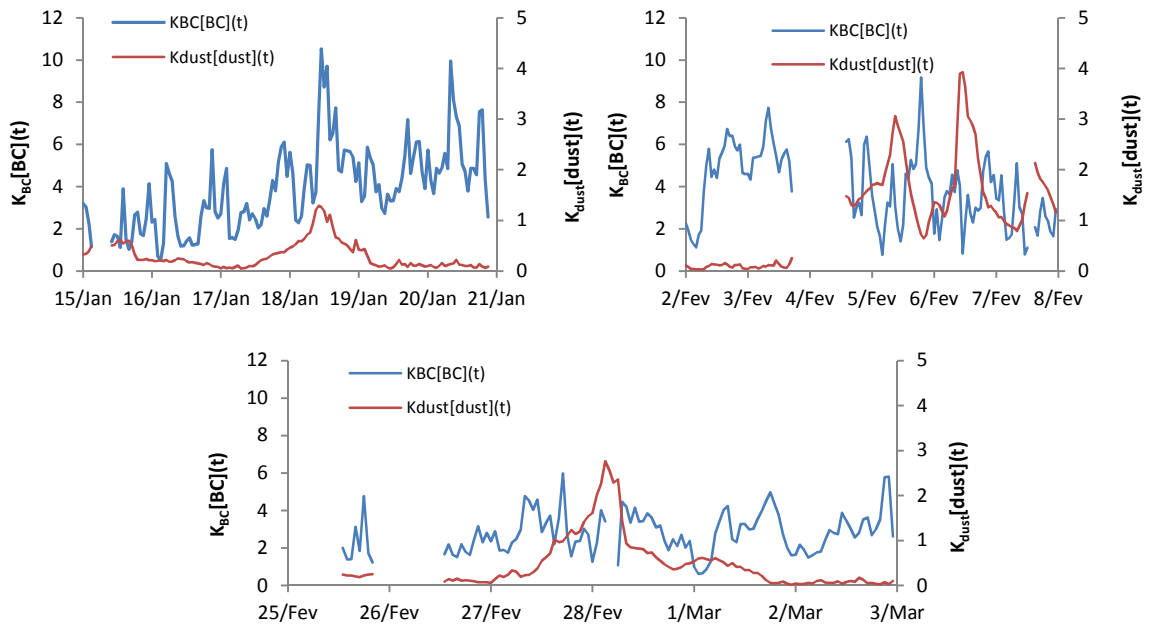


Figura 6.33: Representação do declive da equação 4.11, $K_{BC}[BC](t)$, e da ordenada na origem, $K_{dust}[dust](t)$, para o período em que ocorreram eventos de poeira.

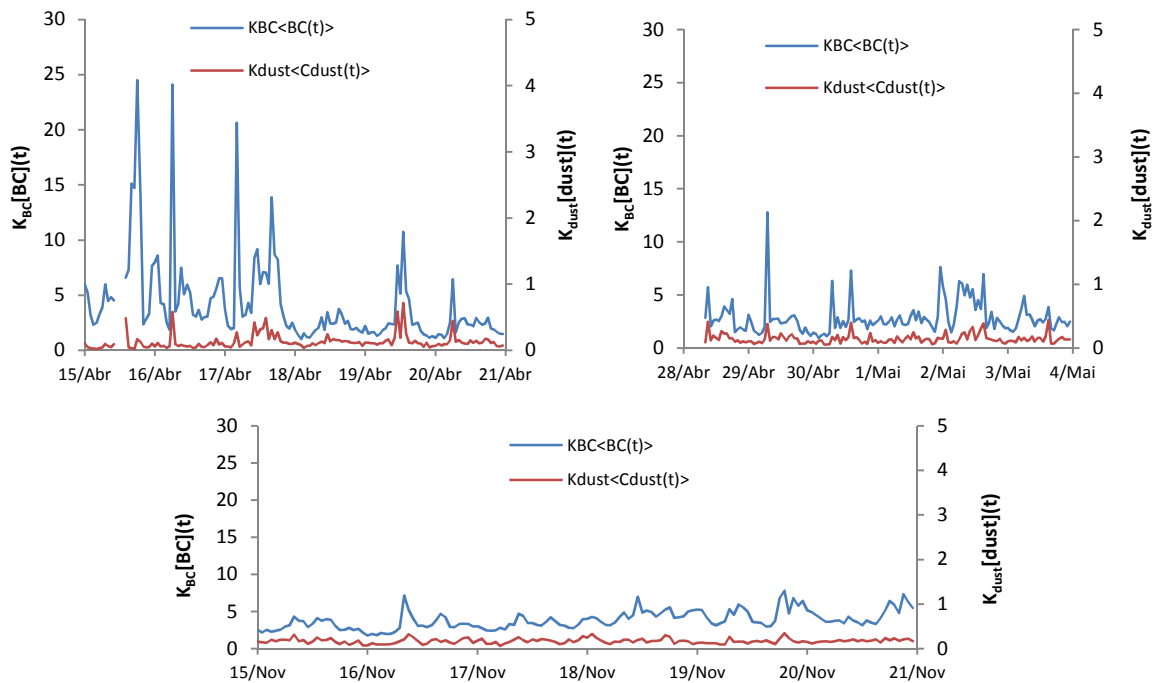


Figura 6.34: Representação do declive da equação 4.11, $K_{BC}[BC](t)$, e da ordenada na origem, $K_{dust}[dust](t)$, para os dias sob a influência de ventos marinhos.

Com os valores estimados pela equação 4.11, é possível obter os valores do coeficiente de absorção do CN, σ_{BC} , e da poeira, σ_{dust} , para cada comprimento de onda na região do visível.

Os resultados estão apresentados na Figura 6.35 e Figura 6.36, que representa o σ_{BC} e σ_{dust} numa situação de transporte de poeiras do deserto e numa situação de transporte de massas de ar marinhas, respetivamente. As restantes figuras estão apresentadas no Anexo C.

A Figura 6.35 indica uma maior contribuição do σ_{dust} para o $\sigma_{aerossol}$, nos dias 4, 5, 6 e 7 de Fevereiro, atingindo um máximo de $92,7 \text{ Mm}^{-1}$ a 470 nm. Nestes dias nota-se uma clara sobreposição dos comprimentos de onda inferiores em relação aos superiores para o σ_{dust} . Por sua vez, o σ_{BC} , contribui com valores muito menores para o $\sigma_{aerossol}$ nestes dias, além disso, não se nota uma distinção nos valores, para os diferentes comprimentos de onda.

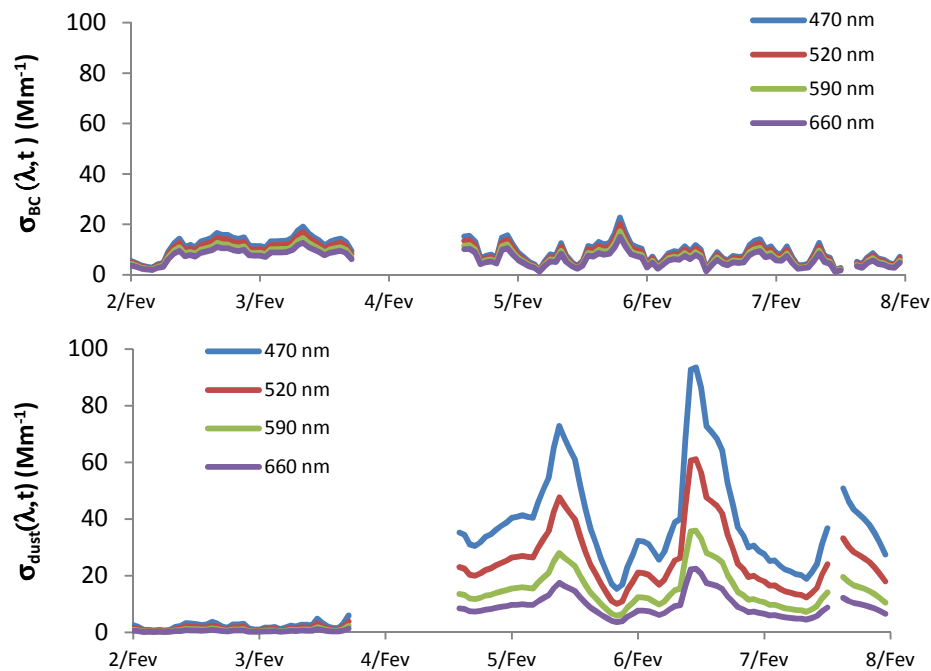


Figura 6.35: Representação do coeficiente de absorção do CN, $\sigma_{BC}(\lambda, t)$, (acima) e do coeficiente de absorção da poeira, $\sigma_{dust}(\lambda, t)$, (abaixo) para um período de ocorrência de transporte de poeiras do deserto.

Na Figura 6.36, interpretando o comportamento do coeficiente de absorção do CN, σ_{BC} , vê-se que este não é muito diferente do observado na Figura 6.35, ou seja, durante o

tempo registam-se sempre bastantes oscilações e de duração curta. Já o coeficiente de absorção da poeira, σ_{dust} , é muito diferente do observado na Figura 6.35. Neste caso, o seu comportamento é idêntico para todo o período e além disso registam-se valores baixos quando comparado com um dia típico de transporte de poeiras do deserto.

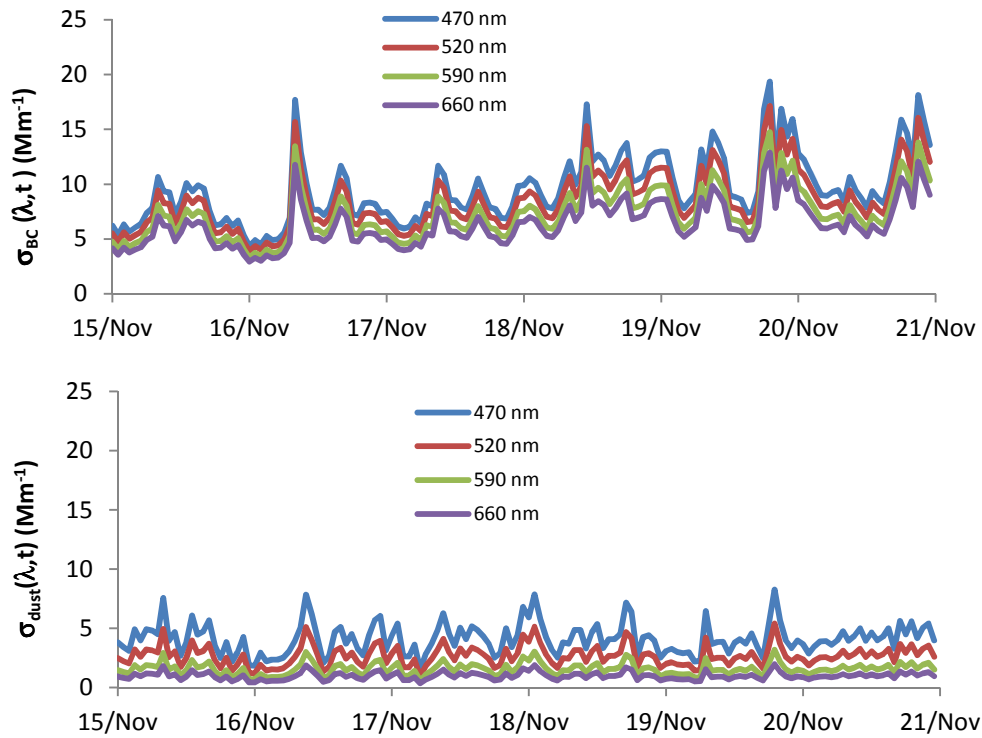


Figura 6.36: Representação do coeficiente de absorção do CN, $\sigma_{\text{BC}}(\lambda, t)$, (acima) e do coeficiente de absorção da poeira, $\sigma_{\text{dust}}(\lambda, t)$, (abaixo) para dias sob a influência de ventos marinhos.

Por fim, calculou-se o coeficiente de absorção do aerossol, $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$, com recurso à equação 4.5.

As Figura 6.37 e Figura 6.38 representam o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$, para um período com transporte de massas de ar do deserto, e com transporte de massas de ar marítimas respetivamente. As restantes figuras estão em anexo. Na Figura 6.37, o comportamento do σ_{aerossol} apresenta-se idêntico ao σ_{dust} da Figura 6.35, uma vez que as poeiras foram as que contribuíram mais para este coeficiente. Já na Figura 6.38, o resultado é o oposto, o comportamento assemelha-se mais ao σ_{BC} da Figura 6.36, pois neste caso a contribuição das poeiras é pouco significativa, dado que, a origem das massas de ar é marinha.

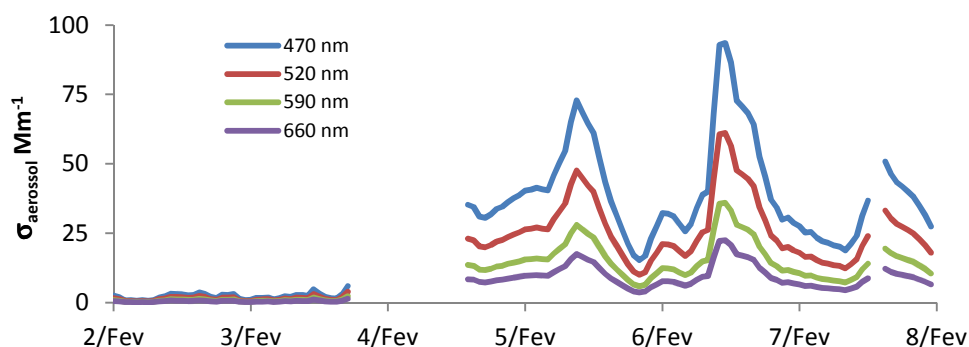


Figura 6.37: Representação do $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ com recurso à equação 4.5 para os diferentes comprimentos de onda, num período em que ocorreu transporte de poeiras.

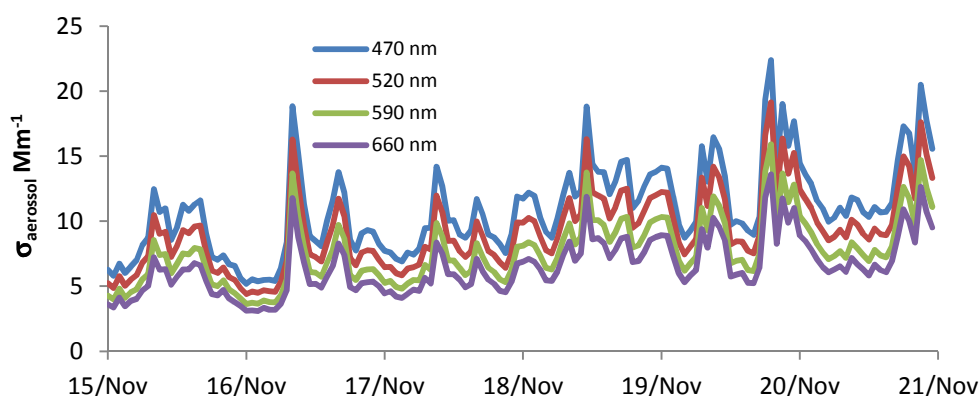


Figura 6.38: Representação do $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ com recurso à equação 4.5 para os diferentes comprimentos de onda, para dias sob a influência de ventos marinhos.

6.8. Correlação entre os resultados do modelo usado e do *Aethalometer*

De modo a analisar se há uma relação entre os resultados fornecidos pelo *Aethalometer* e os resultados do modelo aplicado, optou-se por enfrentar duas variáveis. O $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ dado pela equação 4.3 e o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ dado pela equação 4.5, deverão suportar uma correlação positiva, de outro modo, não será aceitável continuar a análise dos diferentes parâmetros com base no $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ dado pelo modelo.

Assim na Tabela 6.6, são apresentados os valores dos coeficientes de correlação entre o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ da equação 4.3, e o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ da equação 4.5, para cada comprimento de onda e na Tabela 6.7 os coeficientes de correlação para todos os comprimentos de onda. Os resultados obtidos para cada comprimento de onda, são baseados na média horária de $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ e os resultados da Tabela 6.7 resultam da

média da média horária. Os resultados obtidos são bastante satisfatórios como se pode observar pela Tabela 6.6 e a Tabela 6.7, o coeficiente de correlação muito próximo de 1 sugere a grande relação que há entre os valores obtidos pelo aparelho e os obtidos pelo modelo aplicado.

Tabela 6.6: Coeficientes de correlação entre o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.3) e o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.5) para cada comprimento de onda.

Período	0.47	0.52	0.59	0.66
15-20 Janeiro	0,998	0,997	0,998	0,999
2-7 Fevereiro	0,999	0,999	0,997	0,996
25 Fevereiro - 2 Março	0,996	0,998	0,979	0,982
15-20 Abril	0,986	0,990	0,994	0,994
28 Abril - 3 Maio	0,978	0,979	0,988	0,986
15-20 Novembro	0,974	0,977	0,984	0,989

Tabela 6.7: Coeficientes de correlação entre o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.3) e o $\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ (eq 4.5) para cada todos os comprimento de onda.

Período	(0.47-0.66)
15-20 Janeiro	0,994
2-7 Fevereiro	0,991
25-2 Março	0,992
15-20 Abril	0,995
28-3 Maio	0,998
15-20 Novembro	0,997

Os desvios dados pela equação 4.15 estão representados na Figura 6.39 e Figura 6.40, que se referem ao coeficiente de absorção do aerossol dado pelo *Aethalometer* e o coeficiente de absorção depois de correr o modelo. Na Figura 6.39 é representado o $\Delta\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ para o período em que ocorreu transporte de poeiras do deserto e na Figura 6.40 é representado o $\Delta\sigma_{\text{aerossol}}(\lambda, t)$ para dias sob a influência de ventos marinhos. No geral, para os períodos em que ocorreu transporte de poeiras do deserto, os desvios máximos estão entre os 6 e 9 Mm^{-1} e estes ocorrem preferencialmente quando o episódio de poeiras se intensifica. Para os períodos de transporte marinho, no geral, os resultados dados pelo modelo parecem sobrestimar os resultados do *Aethalometer*. De facto, tendo em conta a ordem de grandeza de um caso e do outro e também a ordem de grandeza do coeficiente de absorção do aerossol, por exemplo os coeficientes de absorção do

aerossol da Figura 6.30 e na Figura 6.31, verifica-se que os desvios são maiores para o caso em que há transporte marinho, o que leva a acreditar que o modelo de cálculo aplicado é mais adequado para avaliar situações em que ocorre transporte de poeiras.

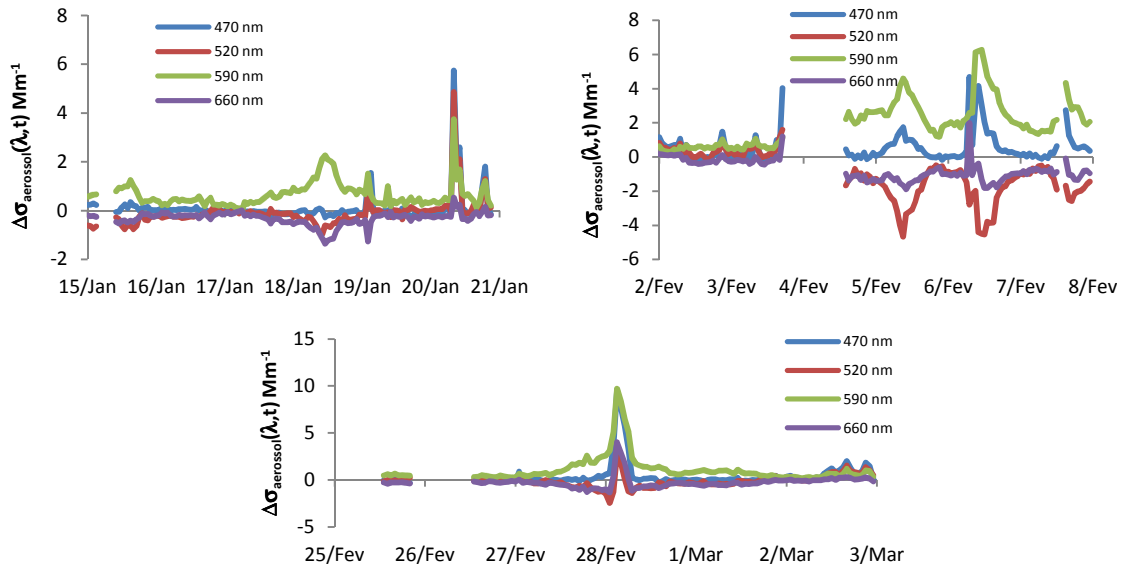


Figura 6.39: Representação dos desvios entre os coeficientes de absorção do aerossol depois de aplicada a equação 4.15, para períodos em que ocorreu transporte de poeiras do deserto.

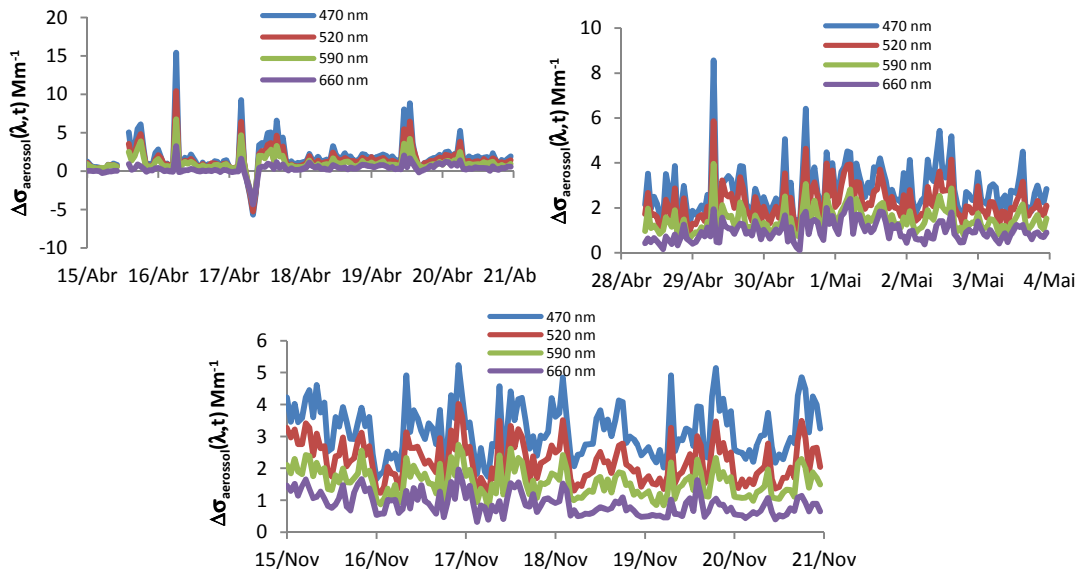


Figura 6.40: Representação dos desvios entre os coeficientes de absorção do aerossol depois de aplicada a equação 4.15, para dias sob a influência de ventos marinhos.

6.9. Quantificação mássica de Carbono Negro e Ferro

A partir da determinação de $K_{BC}[BC](t)$ e $K_{dust}[dust](t)$ é possível calcular as concentrações de Carbono Negro puro e de Ferro, se houver acesso aos valores de K_{BC} e K_{dust} . O ideal seria usar estes valores com base em calibrações do aparelho feitas no local. No entanto, visto não ter acesso a essas calibrações, optou-se por usar o K_{BC} fornecido pelo fabricante ($K_{BC} = 14,625 \mu m^2 m^2 g^{-1}$ (Hansen, 2003)) e para o K_{Fe} o valor de $0,234 \mu m^4 m^2 g^{-1}$ obtido por (Fialho et., 2006) em medições realizadas nos Açores. Assim, para determinar as concentrações de CN e Ferro, recorre-se às equações 5.15 e 5.16 respetivamente. Com os valores horários de $K_{BC}[BC](t)$ e $K_{dust}[dust](t)$ obtiveram-se os resultados representados na Figura 6.41 para os períodos onde ocorreu transporte de poeiras do deserto e na Figura 6.42 quando ocorreu transporte marinho. Nos períodos em que houve transporte de poeiras, as concentrações máximas de Fe situaram-se entre os 5.1 e $16.3 \mu gFe/m^3$, enquanto, as concentrações de CN ficaram-se no intervalo de $0,4$ e $0,72 \mu gCN/m^3$. Neste período, as concentrações de CN não parecem acompanhar as tendências da concentração de Fe, com exceção do dia 18 em que se regista o mesmo pico para as concentrações de CN e Fe. Por outro lado nas situações em que ocorreu transporte marinho, as concentrações de Fe parecem acompanhar o comportamento das concentrações de CN. Em relação às concentrações de Fe, a máxima registada foi de $3.05 \mu gFe/m^3$, abaixo das observadas na Figura 6.41. No geral, as concentrações de CN foram mais altas que nos períodos em que ocorreu transporte de massas de ar marinhas, com um máximo de $1,68 \mu gCN/m^3$.

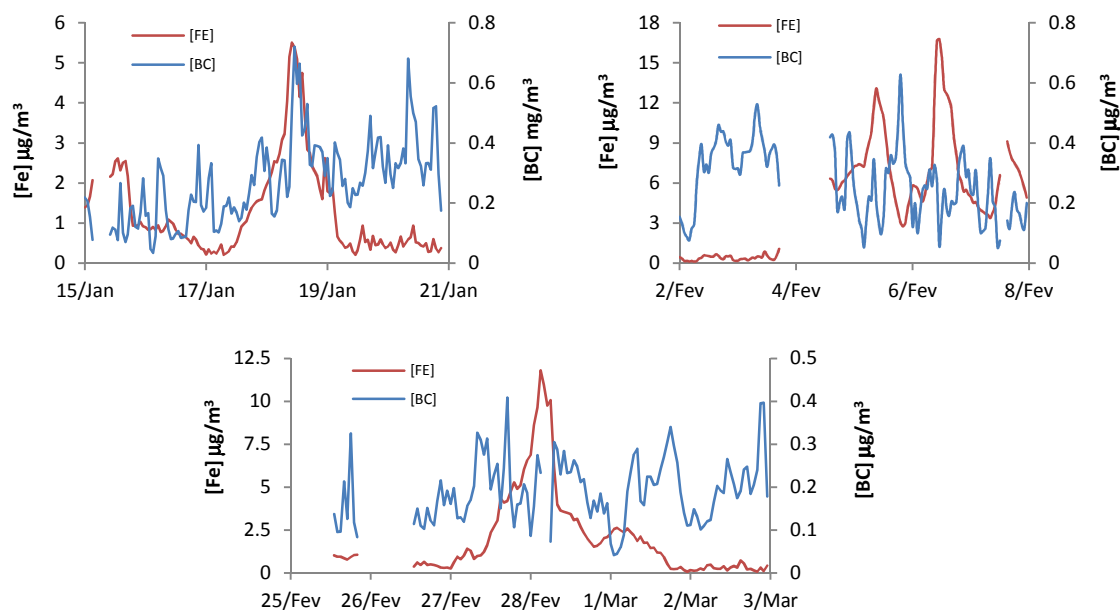


Figura 6.41: Concentrações horárias de BC e Fe para períodos em que ocorreu transporte de poeiras do deserto.

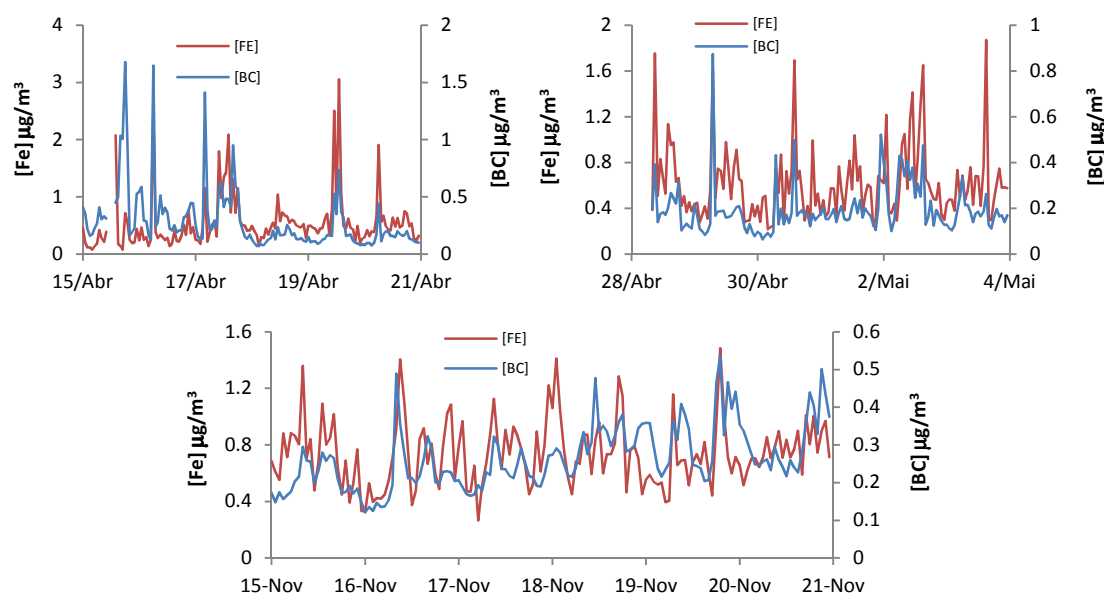


Figura 6.42: Concentrações horárias de BC e Fe para dias sob a influência de ventos marinhos.

As massas totais de Fe e CN, calculadas a partir das concentrações médias horárias e dos caudais horários para os dias em que ocorreram transporte de poeiras do deserto e transporte de ar marinho estão representadas na Tabela 6.8. Os resultados mostram uma massa total de Fe de 154µg para o período de 2 a 7 de Fevereiro, enquanto o período de

15 a 20 Janeiro registou 43,9 μg (Fe). As massas de CN estiveram no intervalo de 5,67 a 9,32 μg . No caso do transporte sob ação de ventos marinhos, as massas de Fe foram menores, com um intervalo de 20,3 a 25,4 μg . Por outro lado o CN teve massas idênticas às registadas para os períodos de transporte de poeiras (6,99 a 10,6 μg). Deste modo é possível verificar o impacto que o transporte de poeiras tem para um mesmo período de tempo, em diferentes épocas do ano.

Tabela 6.8: Massa total de CN e Fe a partir dos valores horários para dias de transporte de poeiras do deserto e transporte marinho.

Período	m_{CN} μg	m_{Fe} μg
15-20 Janeiro	9,32	43,9
2-7 Fevereiro	8,64	154
25 Fevereiro - 2 Março	5,67	61,9
15-20 Abril	10,6	20,3
28 Abril - 3 Maio	6,99	22,0
15-20 Novembro	9,12	25,4

7. Conclusões

O arquipélago de Cabo Verde é atingido, todos os anos, por episódios de transporte de poeiras dos desertos norte africanos. O principal objetivo desta dissertação consistiu no estudo das propriedades óticas do aerossol em Cabo Verde e do seu comportamento sazonal.

Neste trabalho foram usados dados de medições efetuadas durante o ano 2011 por um medidor GRIMM EDM 164 e um *Aethalometer* AE31, para posterior tratamento de dados, através de ferramentas de cálculo e modelação.

A análise dos resultados obtidos permitiu facilmente concluir que, para o período de estudo, os meses de Janeiro e Fevereiro foram aqueles, em que ocorreram maiores picos de concentração de PM, ou seja, a época do ano em que ocorre o Harmatão.

A Diretiva 2008/50/CE foi o documento utilizado como referencia para a obtenção de valores limite para PM_{2,5} e PM₁₀. Os meses de Maio e Novembro foram os únicos que não apresentaram qualquer excedência ao valor limite de PM_{2,5} e PM₁₀ e a estes meses estão associadas as menores concentrações registadas. Por outro lado, nos meses de Janeiro e Fevereiro registou-se o maior número de excedências de PM_{2,5} e nas PM₁₀, destacando-se três picos de concentração de PM nos dias 18 de Janeiro, 5 e 28 de Fevereiro.

Ao confrontar os picos de concentração de PM com os dados meteorológicos, nomeadamente a direção e velocidade do vento, verificou-se que estas concentrações estão associadas a ventos de norte-nordeste e com velocidades que podem atingir os 10 m/s. Durante o resto do ano, a direção do vento predominante foi sempre de norte e nordeste no entanto, há períodos do ano com maior percentagem de calmarias, que contribuíram para uma estagnação das concentrações de PM.

A análise de *clusters* ajudou a perceber que as trajetórias de massas de ar com origem no Norte de África e África Central (Argélia, Mauritânia, Mali e Marrocos), estavam associadas às maiores concentrações de PM, ao contrário das trajetórias com origem no Oceano Atlântico, que estavam associadas a concentrações de PM mais baixas. Concluiu-se também que a ocorrência de trajetórias de massas de ar provenientes da Europa pode resultar no transporte de PM emitido a partir de fontes antropogénicas e assim afetar a qualidade da atmosfera em Cabo Verde.

A análise das trajetórias retrógradas de massas de ar para os dias em que ocorreram eventos de poeiras permitiu concluir que, nestes dias, as massas de ar provinham de altitudes elevadas (1000-1500 m) o que torna mais lenta a deposição das partículas em

suspensão. Ao atravessarem o Oceano Atlântico as massas de ar decrescem rapidamente de altitude, facilitando a deposição do aerossol.

Relativamente à distribuição numérica das partículas por tamanhos, esta revelou-se muito maior para situações em que ocorreu transporte de poeiras. Em ambos os casos, foi na fase de acumulação que se encontrou o maior número de partículas por unidade de volume de ar. Em termos de distribuição da área das partículas, em situações de transporte de poeiras as maiores áreas encontraram-se essencialmente na fronteira entre a fração fina e a fração grosseira, ao contrário dos períodos em que ocorreu transporte de ventos marinhos, onde a fração fina contribuiu mais para a área das partículas. Por fim, a distribuição volúmica e mássica por tamanhos fica caracterizada pela identificação de 3 modos. Para o caso do transporte de poeiras, os máximos foram observados na fronteira da fração fina e grosseira. No caso do transporte marinho, foram as partículas mais grosseiras que contribuem para o aumento da distribuição mássica e volúmica por tamanhos.

Na comparação dos resultados do GRIMM e do AERONET, os parâmetros r_{efetivo} e VMR, revelaram semelhanças para os dias em que ocorreu transporte de poeiras, as maiores concentrações encontraram-se na fração fina. No entanto, para os dias de transporte marinho, os resultados de ambos os locais não coincidiram, podendo as fontes do próprio local e as condições meteorológicas daqueles dias, justificar as diferenças detetadas.

As medições realizadas pelo *Aethalometer* revelaram dois tipos de comportamento na concentração de carbono equivalente para os diferentes comprimentos de onda. Nos meses de Janeiro, Fevereiro e Dezembro, as concentrações diárias máximas de CNeq, foram mais altas para comprimentos de onda menores, ao contrário dos restantes meses do ano, onde os picos de concentração de CNeq foram mais altos para comprimentos de onda maiores. Os meses onde se registaram os picos de concentração de CNeq para comprimentos de onda menores, foram aqueles em que o transporte de poeiras do Sahara foi mais intenso, o que se relaciona com o facto destas poeiras, absorverem fortemente a radiação na região do UV e do visível. Por outro lado, o período em que se registaram picos de concentração para comprimentos de onda maiores situou-se entre Junho e Outubro.

De modo a dissociar o CNeq em poeiras e carbono negro puro, adotou-se o pressuposto que na região do visível o aerossol era apenas composto por estes dois componentes. Os valores calculados do σ_{aerossol} permitiram juntamente com o expoente de absorção do CN e poeira ($\alpha = -1.2$ e $\beta = -4.2$) calcular as constantes necessárias para

obter os coeficientes de absorção do CN e da poeira. Os resultados obtidos com estes dois parâmetros mostraram-se coerentes, já que nos dias que ocorreu transporte de poeiras do Sahara o σ_{dust} foi maior que o σ_{BC} enquanto nos dias em que ocorreu transporte de ventos marinhos aconteceu o oposto. O σ_{aerossol} obtido a partir dos valores da atenuação registadas pelo aparelho e o σ_{aerossol} obtido pela soma dos coeficientes de absorção do CN e da poeira, apresentaram-se para cada comprimento de onda, bem relacionados entre si, com um coeficiente de correlação linear (R) a variar entre 0,97 e 0,99.

O comportamento das concentrações horárias de Fe elementar e do CN mostrou-se independente para os períodos de transporte de poeiras, o que leva a querer que o modelo de cálculo utilizado conseguiu diferenciar com sucesso o Fe elementar do CNeq. No caso do transporte de ventos marinhos, as concentrações de Fe são mais baixas para os períodos analisados, enquanto o CN tem picos de concentração mais elevados do que no caso do transporte de poeiras do Sahara.

A quantificação da massa de CN permitiu concluir que durante os períodos analisados, esteve praticamente no mesmo intervalo mássico. Por outro lado, a massa de Fe elementar nos dias em que ocorreu transporte de poeiras, conseguiu ser em média, seis vezes superior à massa de Fe elementar nos dias sob a influência de ventos marinhos.

O método de cálculo utilizado para separar o aerossol em CN puro e poeiras revelou-se eficaz, no entanto, os valores de K_{BC} e K_{dust} utilizados foram os constantes na literatura e não se referem às calibrações feitas no local. Sempre que possível, estas calibrações devem ser feitas de modo a obter aproximações mais exatas. Um parâmetro a ter em consideração para comparação com os resultados de CN puro obtidos seria a realização de medições de monóxido de carbono no local. Deste modo seria possível avaliar o comportamento gráfico dos dois parâmetros, para ver se estavam em acordo mutuamente.

O arquipélago de Cabo Verde é então afetado pelos episódios de poeiras minerais, transportadas a partir dos desertos de Norte de África e África Central. Estes episódios foram observados essencialmente nos meses de Janeiro, Fevereiro e Dezembro. As altas concentrações de PM tendem a agravar a qualidade do ar neste período do ano, o que pode acarretar consequências graves para a saúde humana e do ecossistema da região.

8. Referências Bibliográficas

Adedokun, J.A., Emofurieta, W.O. & Adedeji, O.A. (1989) - Physical, mineralogical and chemical properties of Harmattan dust at Ile-Ife, Nigeria. *Theoretical and Applied Climatology* 40, 161-169.

Ackermann-Liebrich, U., Leuenberger, P. & Schwartz, J. (1997) - Lung function and long-term exposure to air pollutants in Switzerland. *Am J Respir Crit Care Med*; 155:122-9.

Afeti, G. M. & Resch, F. J. (2000) - Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea. *Atmos. Environ.* 34, 1273–1279.

Andreae, M.O & Crutzen, P.J. (1997) - Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science* 276 (5315): 1052–1058.doi:10.1126/science.276.5315.1052.

Andreae, M.O., E.V. Browell, M. Garstang, G.L. Gregory, R.C. Harriss, G.F. Hill, D.J. Jacob, M.C. Pereira, G.W. Sachse, A.W. Setzer, P.L.S. Dias, R.W. Talbot, A.L. Torres & S.C. Wofsy, (1988) - Biomassburning emissions and associated haze layers over Amazonia. *J. Geophys. Res.*, 93, 1509–1527.

Ansmann, A., Baars, H., Tesche, M., Muller, D., Althausen, D. & co-authors. (2009) - Dust and smoke transport from Africa to South America: lidar profiling over Cape Verde and the Amazon rainforest. *Geophys. Res. Lett.* 36, L11802, doi:10.1029/2009GL037923.

Balian, R. (2007) - From Microphysics to Macrophysics Methods and Applications of Statistical Physics (Vol. 1). (R. G. Haar, Trad.) Springer, Berlin.

Baron, P. A. (1996) - Application of the thoracic sampling definition to fiber measurement. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57:820-824.

Baron, P.A. & K. Willeke. (2005) - Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Wiley Interscience.

Begum, B. A., Kimb, E., Biswasa, S. K., & Hopke, P. K.(2004) - Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh. *Atmospheric Environment*, 38, 3025–3038.

Bertrand, J., Baudet, J., Drochon, A., 1974. Importance des aeHrosols naturels en Afrique de l'Ouest. *Journal de Recherche Atmospherique* 8, 845-860.

Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1998) - Absorption and scattering of light by small particles. New York: Wiley Interscience, Paperback Edition. (pp. 436–439).

Brown, N. J., Dod R. L., Mowrer, F. W., Novakov, T., & Williamson, R. B. (1989) - Smoke emission factors from medium scale fires. Part 1, *Aerosol Sci. Technol.* 10, 2-19.

Bullrich, K., Eiden R., Jaenicke R & Nowak W. (1966) - Optical Transmission of the Atmosphere in Hawaii, II, Final Technical Report, Contract DA-91- 591-EUC-3458.

Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., & Legrand, M. (2002) - Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation with sources regions, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2000JD000247.

Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.-C. & Chatenet, B. (1998) - Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 25, 983–986.

Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, Jr., J.E. Hansen, & D.J. Hoffman. (1992) - Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255, 423-430, doi:10.1126/science.255.5043.423.

Chen, G., Ziemba, L. D., Chu, D. A., Thornhill, K. L., Schuster, G. L. & co-authors. (2011) - Observations of Saharan dust microphysical and optical properties from the Eastern Atlantic during NAMMA airborne field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 723–740.

Chiapello, I., Bergametti, G., Chatenet, B., Bousquet, P., Dulac, F & Santos Soares, E. (1997) - Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102, 13 701–13 709,

Chiapello, I., Bergametti, G., Gomes, L., Chatenet, B., Dulac, F., Pimenta & J., Soares, E. (1995) - An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophysical Research Letters* 22(23): doi: 10.1029/95GL03313. issn: 0094-8276.

Cooke, W.F., Liousse C., Cachier H & Feichter, J. (1999) - Construction of a 1° × 1° degree fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. *J. Geophys. Res.*, 104, 22,137-22,162.

Coude-Gaussen, G., Rognon, P & Le Coustumer, M. (1994) - Incorporation progressive de poussières sahariennes aux limons des Iles orientales du Cap Vert, *C. R. Acad. Sci. II A*, 319, 1343–1349.

Crutzen, P.J. & Andreae, M.O (1990) - Biomass burning in the Tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669,

D'Almeida, D. A. (1987) - On the variability of desert aerosol radiative characteristics, J. Geophys. Res., 92, 3017 – 3026.

d'Almeida, G. A., Koepke, P. & Shettle E. P. (1991) - Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics. A Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 591.

Day, G. J., (1955) - Some airborne observations of condensation nucleus concentration, Proceedings First International Symposium Condensation Nuclei, Geophys. Pura e Appl. 31, 169.

DIRETIVA 2008/50/CE Do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

Draxler, R. R., & Hess, G. D. (1998) - An overview of the HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition. Australian Meteorological Magazine, 47, 295–308

Dunmore, J.H., Hamilton, R.J. & Smith, D.S.G. (1964) - An instrument for the sampling of respirable dust for subsequent gravimetric assessment, Journal of Scientific Instruments, 41, 669–672.

Engelstaedter, S. & Washington, R. (2007) - Atmospheric controls on the annual cycle of North African dust. J. Geophys. Res. 112, D03103, doi:10.1029/2006JD007195.

Fialho, P., Freitas, M.C., Barata, F., Vieira, B., Hansen, A.D.A & Honrath, R.E. (2006) - The *Aethalometer* calibration and determination of iron concentration in dust aerosols. J Aerosol Sci 37: 1497-1506

Fialho, P., Hansen, A.D.A & Honrath, R.E. (2005) - Absorption Coefficients by Aerosols in Remote Areas: A New Approach to Decouple Dust and Black Carbon Absorption Coefficients Using Seven-Wavelength *Aethalometer* Data, Aerosol Science, 36: 267-282.

Formenti, P., Rajot, J.L., Desboeufs, K., Caquineau, S., Chevaillier, S., Nava, S., Gaudichet, A., Journet, E., Triquet, S., Alfaro, S., Chiari, M., Haywood, J., Coe, H & Highwood, E. (2008) - Regional variability of the composition of mineral dust from western Africa: Results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO field campaigns. J. Geophys. Res. 113, D00C13.

Fung, I.Y., Meyn, S.K., Tegen, I., Doney, S.C., John, J.G. & co-autores. 2000. Iron supply and demand in the upper ocean. Glob. Biogeochem. Cycles 14(1), 281–295.

Gehrig, R & Buchmann, B. (2003) - Characterizing seasonal variations and spatial distribution of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations based on long-term Swiss monitoring data. Atmos. Environ. 37, 2571–2580.

Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., & Lin, S. J. (2001) - Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model, *J. Geophys. Res.*, 106, 20255–20274.

Gong, S.L., L.A. Barrie, J.-P. Blanchet & L. Spacek. (1998) - Modeling size-distributed sea salt aerosols in the atmosphere: An application using Canadian climate models. In: *Air Pollution Modeling and Its Applications XII*, S.-E. Gryning and N. Chaumerliac (eds), Plenum Press, New York.

Griffin, R.J., D.R. Cocker, III, R.C. Flagan & J.H. Seinfeld. (1999a) - Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.*, 104, 3555–3567

Hänel, G. & Thudium, J. (1977) - Mean bulk densities of samples of dry atmospheric aerosol particles: A summary of measured data, *Pure and Applied Geophysics*, 115(4), 799-803

Hansen, J. (2003) – “Can we defuse the global warming time bomb?” *NaturalScience*. http://pubs.giss.nasa.gov/docs/2003/2003_Hansen.pdf.

Hansen, J., A. Lacis, D. Rind, G. Russell, P. Stone, I. , R. Ruedy. & J. Lerner. (1984) - Climate sensitivity: Analysis of feedback mechanisms. In *Climate Processes and Climate Sensitivity*, AGU Geophysical Monograph 29, Maurice Ewing Vol. 5. J.E. Hansen and T. Takahashi, Eds. American Geophysical Union, pp. 130-163.

Hansen, J., L. Nazarenko, R. Ruedy, Mki. Sato, J. Willis, A. Del Genio, D. Koch, A. Lacis, K. Lo, S. Menon, T. Novakov, Ju. Perlwitz, G. Russell, G.A. Schmidt, & N. Tausnev. (2005) - Earth's energy imbalance: Confirmation and implications. *Science*, 308, 1431-1435, doi:10.1126/science.1110252.

Heintzenberg, J., Charlson, R.J., Clarke A.D., Liousse. C., Ramaswamy, V., Shine, K.P., Wendisch, M., & Helas, G. (1997) - Measurements and modelling of aerosol single-scattering albedo: Progress, problems and prospects. *Contr. Atmosph. Phys.*, 70, 249-263.

Hinds, W. C. (1999) - *Aerosol technology*. New York: Wiley.

Ho, K.F., Lee, S.C., Chan, C.K., Yu, J.C., Chow, J.C & Yao, X.H. (2003) - Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 31–39.

Hogan, A. W. & G. Gardner. (1968) -. A nucleus counter of increased sensitivity. */ . Rech. Atmos.* 3:59-61. IPCC (2001) – *Climate Change 2001: The scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press: Cambridge, U.K.

Iziomon, M. G. & U. Lohmann. (2003) - Optical and meteorological properties of smoke-dominated haze at the ARM Southern Great Plains Central Facility, *Geophys. Res. Lett.*, 30(3), 1123, doi:10.1029/2002GL016606.

Jaenicke R. & Schutz L. (1978) - Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosols in the Cape Verde Islands Region. *J. Geophys. Res.* 83, 3585–3599.

Jaenicke, R. (1993) - Tropospheric aerosols, in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, P. V. Hobbs, ed., Academic Press, San Diego, CA, pp. 1-31.

Jickells T.D & Spokes L.J. (2001) - Atmospheric Iron Inputs to the Oceans. In *The Biogeochemistry of Iron in Seawater* eds. D.R. Turner and K. Hunter. SCOR/IUPAC Series, J. Wiley, 85-121.

John M. Wallace & Peter V. Hobbs. (2006) - *Atmospheric Science, An Introductory Survey*, Second Edition. Academic Press.

Junge, C. E., Comments on “Concentration and size distribution measurements of atmospheric aerosols and a test for the theory of self-preserving size distributions”. *J. Atmospheric Science*, 603.

Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodríguez, S., Schütz, L & Weinbruch, S. (2007) - Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izaña, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmos. Environ.* 41, 8058-8074.

Karyampudi, V. M., Palm, S. P., Reagan, J. A., Fang, H., Grant, W. B., Hoff, R. M., Moulin, C., Pierce, H. F., Torres, O., Browell, E. V., & Melfi, S. H. (1999) - Validation of the Saharan dust plume conceptual model using lidar, Meteosat and ECMWF data, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 80, 1045–1075.

Kaufman, Y. J., Koren, I., Remer, L. A., Tanré, D., Ginoux, P., & Fan, S. (2005) - Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 110, D10S12, doi:10.1029/2003JD004436.

Kim, Y.P. & Seinfeld, J.H. (1995) - Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{2+} , K^+ , and Mg^{2+} . *Aerosol Science and Technology* 22, 93-110.

Kremling, K., & Streau, P. (1993) - Saharan dust influenced trace element fluxes in deep North Atlantic subtropical waters, *Deep Sea Res., Part I*, 40, 1155 – 1168.

Laaksonen, A., Pirjola, L., Kulmala, M., Wohlfrom, K., Arnold, F. & Raes, F. (2000) - Upper tropospheric SO₂ conversion into sulfuric acid aerosols and cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research* 105(D1): doi: 10.1029/1999JD900933. issn: 0148-0227.

Landsberg, H (1938) - Atmospheric condensation nuclei, *Gerlands Beitr. Geophysik, Supplemnt* 3, 155-252.

Lazaridis, M., Hov, O & Eleftheriadis K.. (2000) - Heterogeneous nucleation on rough surfaces: implications to atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Research* ,55:103-113.

Lee, Y.H., Chen K., & Adams, P.J. (2009) - Development of a global model of mineral dust aerosol microphysics. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2441-2558, doi:10.5194/acp-9-2441.

Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H. & Cachier, H., (1996) - A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101, 19411–19432.

Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., Kubilay, N., Prospero, J. M., & Tegen, I. (2005) - Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 19(4), GB4025, doi:10.1029/2004GB002402,

McMurry, P. H. (2000) - A Review of Atmospheric Aerosol Measurements, *Atmos. Environ.* 34:1959.

McTainsh, G.H. & Walker, P.H. (1982) - Nature and distribution of harmattan dust. *Z. Geomorph.*, N.F. 26, 417-435.

Middleton, N. J., & Goudie, A.S. (2001) - Saharan dust: Sources and trajectories. *Transactions of the Institute of British Geographers NS* 26:165–81.

Morales C. 1986. The airborne transport of Saharan dust: A review. *Clim. Change* 9: 219–241.

Moulin, C., Dulac, F., Lambert, C. E., Chazette, P., Jankowiak, I. & co-authors. (1997) - Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data 2. Accuracy of the method and validation using Sun photometer measurements. *J. Geophys. Res.* 102, 16959–16969.

Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F. & Dayan, U. (1997) - Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation. *Nature*, 387, 691–694.

Mulhbaier, J. L., & Williams, R. L. (1982) Fireplaces, furnaces, and vehicles as emission sources of particulate carbons, in *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, G. T. Wolff and R. L. Klimsch, eds., Plenum, New York, pp. 185-205.

Nalli, N. R., Clemente-Colón, P., Morris, V., Joseph, E., Szczodrak, M. & co-authors. (2005) - Profile observations of the Saharan air layer during AEROSE 2004. *Geophys. Res. Lett.* 32, L05815, doi:10.1029/2004GL022028/.

Nunes, T. V. & Pio, C. A. (1993) - Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres, *Atmos. Environ.* 27, 1339-1346.

O'Dowd, C.D., Smith, M.H., Consterdine, I.E. & Lowe, J.A. (1997) - Marine aerosol, sea salt, and the marine sulphur cycle: A short review. *Atmos. Environ.* 31: 73–80.

Ostro, B., Hurley, S & Lipsett, M. (1999) - Air pollution and daily mortality in the Coachella Valley, California: a study of PM10 dominated by coarse particles. *Environ Res* 81:231–238

Penner, J.E. (1995) - Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: black and organic carbon, in *Aerosol Forcing of Climate*, ed. R.J. Charlson & J. Heintzenberg, John Wiley and Sons, Chichester, 91-108.

Penner, J.E., C.C. Chuang & K. Grant, 1999a: Climate change and radiative forcing by anthropogenic aerosols: A review of research during the last five years. Paper presented at the La Jolla International School of Science, The Institute for Advanced Physics Studies, La Jolla, CA, U.S.A.

Petzold, A. & Niessner, R. (1995a) - Comparison study on soot-selective techniques, *Mikrochim. Acta*, 117, 215-237.

Petzold, A., Busen, R., SchroKder, F. P., Baumann, R., Kuhn, M., StroKm, J., Hagen, D. E., Whiteld, P. D., Baumgardner, D., Arnold, F., Borrmann, S. & Schumann, U. (1997) - Near "eld measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content. *J. Geophys. Res.* 102, 29,867-29,880

Prospero, J.M. & Nees, R.T. (1986) - Impact of the North African drought and El Nino on mineral dust in the Barbados trade winds. *Nature*, 320, 735–738.

Ramanathan, V. & Carmichael, G. (2008) - Global and regional climate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 1, 221-227.

Ratmeyer, V., Balzer, W., Bergametti, G., Chiapello, I., Fischer, G. & co-authors. (1999a) - Seasonal impact of mineral dust on deep-ocean particle flux in the eastern subtropical Atlantic Ocean. *Mar. Geol.* 159, 241–252.

Reichholf, J. (1986) - Aspekte der Biologie des Laubfrosches *Hyla arborea*. Deutsche Gesellschaft für Herpetologie und Terrarienkunde, Bonn, Rundbrief 89: 1-2.

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., & Kakaliagou, O. (2001) - Saharan dust contribution to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, 35, 2433–2447.

Rognon, P & Coudé-Gaussen, G., (1996) - Changements dans les circulations atmosphérique et océanique à la latitude des Canaries et du Maroc entre les stades isotopiques 2 et 1. *Quaternaire* 7, 197–1206.

Russell, P.B., Redemann, J., Schmid, B., Bergstrom, R.W., Livingston, J.M., McIntosh, D.M., Ramirez, S.A., Hartley, S., Hobbs, P.V., Quinn, P.K., Carrico, C.M., Rood, M.J., Öström, E., Noone, K.J., von Hoyningen-Huene, W & Remer, L. (2002) - Comparison of Aerosol Single Scattering Albedos Derived by Diverse Techniques in Two North Atlantic Experiments, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59(3), pp. 609-619.

Savoie D.L., Arimoto R., Keene W.C., Prospero J.M., Duce R.A. & Galloway J.N.: (2002) - Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 107 (D18), 4356, doi:10.1029/2001JD000970

Scholes, M. & Andreae, M.O. (2000) - Biogenic and pyrogenic emissions from Africa and their impact on the global atmosphere. *Ambio*, 29, 23-29.

Schütz, L. (1989) - Paleoclimatology and Paleometeorology, Modern and past Patterns of Global Atmospheric Transport, p. 359, M. Leinen, M. Sarnthein, Eds., Kluwer.

Schutz, L., Jaenicke, R. & Petrick, H. (1981) - Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean, in *Desert Dust: Origin, Characteristics and Effect on Man*, edited by T. L. Péwé, pp. 87 – 100, Geol. Soc. of Am., Boulder, Colo.

Seinfeld J. H. & Pandis S. N. (1998) - *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, J. Wiley, New York.

Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2006) - *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, USA, 57–58 and 381–383.

Stuut, J.B., Zabel, M., Ratmeyer, V., Helmke, P., Schefuss, E. & coauthors. (2005) - Provenance of present-day eolian dust collected offNW Africa. J. Geophys. Res. 110, D04202, doi:10.1029/2004JD005161.

Swap, R., M. Garstang, S. Greco, R. Talbot, & P. Kallberg. (1992) - Sahara dust in the Amazon basin, Tellus, Ser. B, 44, 133–149.

Talbot, R.W., Harris, R. C., Browell, E. V., Gregory, G. L & Sebach, D. I. (1986) - Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical north Atlantic troposphere: relationship to Saharan dust. J. Geophys. Res. 91, 5173–5182.

Tanré, D., Haywood, J., Pelon, J., Léon, J. F., Chatenet, B. & coauthors. (2003) - Measurement and modeling of the Saharan dust radiative impact: overview of the Saharan Dust Experiment (SHADE). J. Geophys. Res. 108, 8574, doi:10.1029/2002JD003273.

Tegen, I., & I. (1995) - Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. J. Geophys. Res., 100, 18,707-18,726.

Timbrell, V. (1972) - An aerosol spectrometer and its applications, In Assessment of' Airborne Particles: Fundamentals, Applications and Implications to Inhalation Toxicology (Eds T.T. Mercer, P.E. Morrow and W. Stober), Charles C. Thomas, Springfield, IL, pp. 290–330.

U.S. CCSP (Climate Change Science Program). (2009) - Coastal Sensitivity to Sea Level Rise: A Focus on the Mid-Atlantic Region. Synthesis and Assessment Product 4.1. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

Vincent, J.H. (2007) - Aerosol Sampling: Science, Standards, Instrumentation and Applications. Wiley and Sons.

Warneck, P. (2000) – Chemistry of the natural atmosphere. 2nd edition. San Diego California: Academic Press. xviii, 927 p.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B. & Baltensperger, U. (2003) - Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption by means of aethalometers, J. Aerosol Sci., 34, 1445–1463.

Whitby, K. T. & Sverdrup. (1980) - G. M. California aerosols: Their physical and chemical characteristics, Adv. Environ. Sci. Technol., 8, 477 – 525.

WHO – World Health Organization (2005) – WHO air quality guidelines for particle matter, ozone, nitrogen, dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment.

Wilson, J. C., & Liu, B. Y. H. (1980) - Aerodynamic particle-size measurements by laser-doppler velocimetry. *Journal of Aerosol Science*, 11, 139–150.

Wolf, M.E. & G.M. Hidy, (1997) - Aerosols and climate: Anthropogenic emissions and trends for 50 years. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102, 11113–11121

Wright, B.M. (1954) - A size-selecting sampler for airborne dust, *British Journal of Industrial Medicine*, 11, 284–288.

Wyzga, E. R. (2002) - Air pollution and health; are particulates the answer? In *Proceedings of the NETL Conference: PM2.5 and electric power generation: recent finding and implications*, Pittsburgh, PA April 9-10.

Yeh, H.-S., Cuddihy, R. G., Phalen, R. F. & Chang, I. Y. (1996) - "Comparisons of Calculated Respiratory Tract Deposition of Particles Based on the Proposed NCRP Model and the New ICRP66 Model," *Aerosol Sci Technol.*, 25, 134-140.

Yin, Y., Carslaw, K. S., & Feingold, G. (2005) - Vertical transport and processing of aerosols in a mixed-phase convective cloud and the feedback on cloud development, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 131, 221–245.

Zipser, E. J., Twohy, C. H., Tsay, S.-C., Hsu, N. C., Heymsfield, G. M. & co-authors. (2009) - The Saharan Air Layer and the Fate of African Easterly Waves—NASA's AMMA Field Study of Tropical Cyclogenesis. *Bull. Am. Met. Soc.* 90, 1137–1156.

ANEXOS

Anexo A | Representação da concentração em número durante o ano dada pelo GRIMM

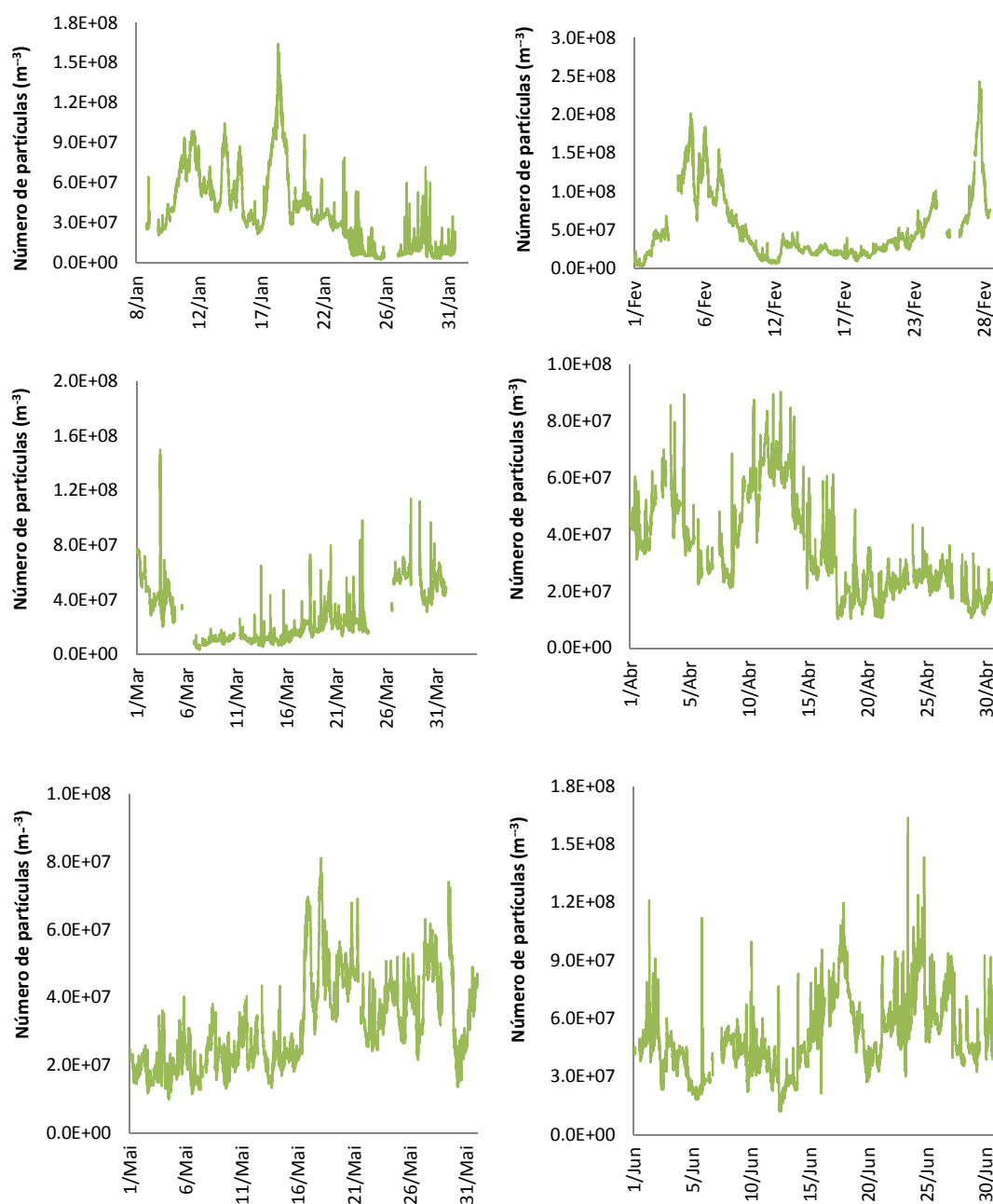


Figura A.1: Representação da concentração em número durante a primeira metade de 2011 dada pelo GRIMM.

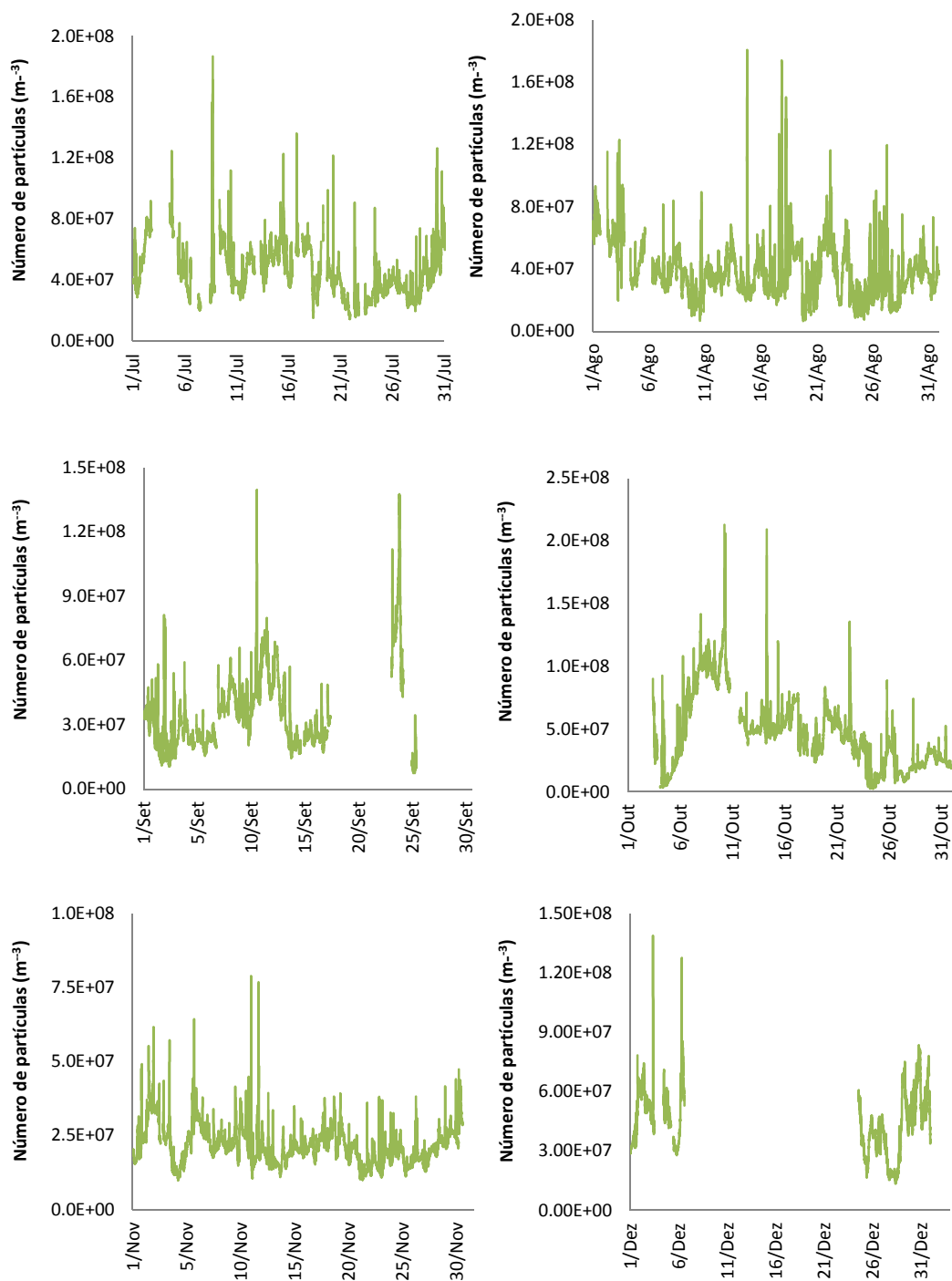


Figura A.2: Representação da concentração em número durante a segunda metade de 2011 dada pelo GRIMM.

Anexo B | Representação das trajetórias retrógradadas para dias sob a influência de ventos marinhos

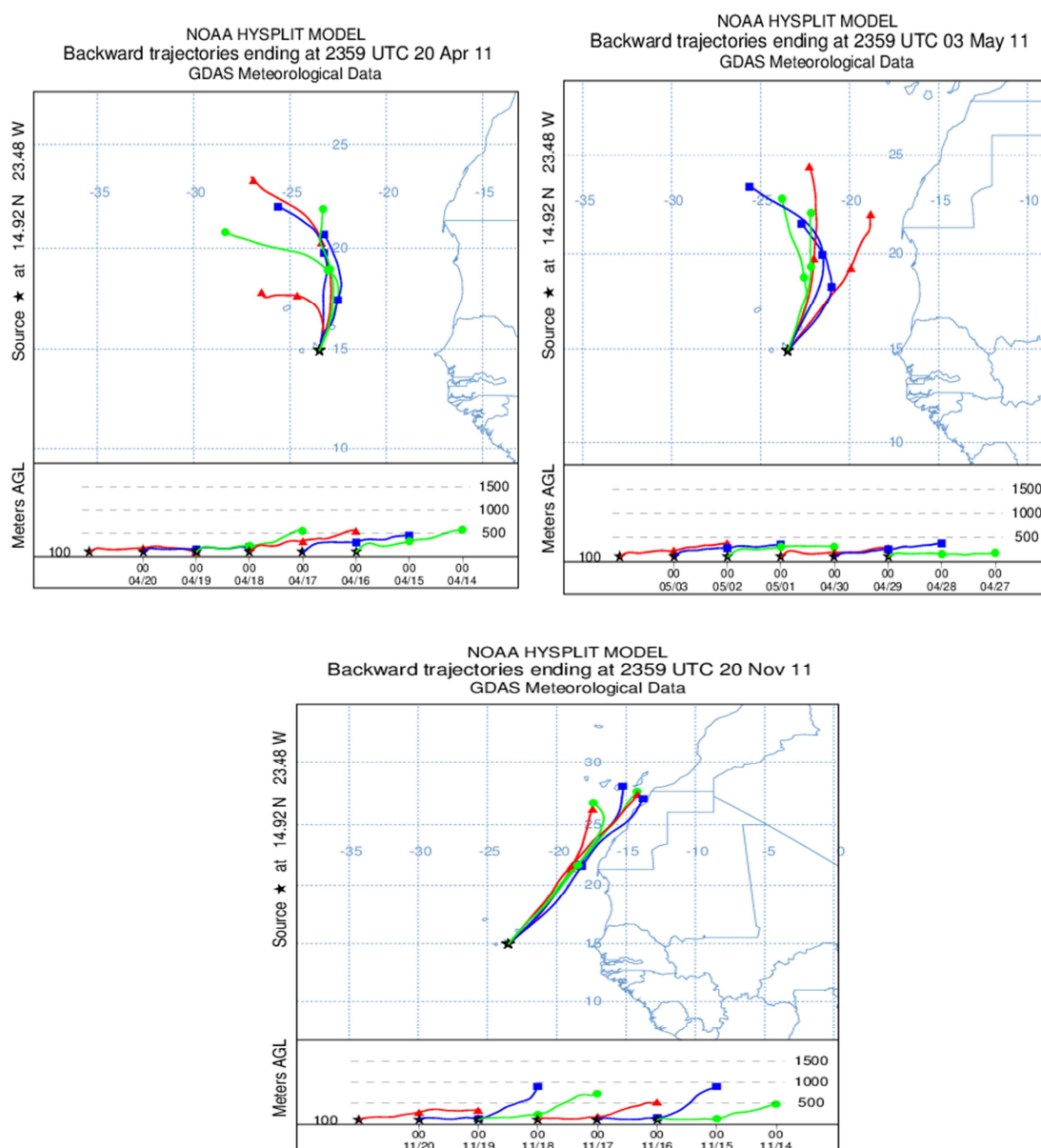


Figura B.1: Representação das trajetórias retrógradadas (48h) para dias sob a influência de ventos marinhos.

Anexo C | Representação dos coeficientes de absorção de carbono negro e das poeiras

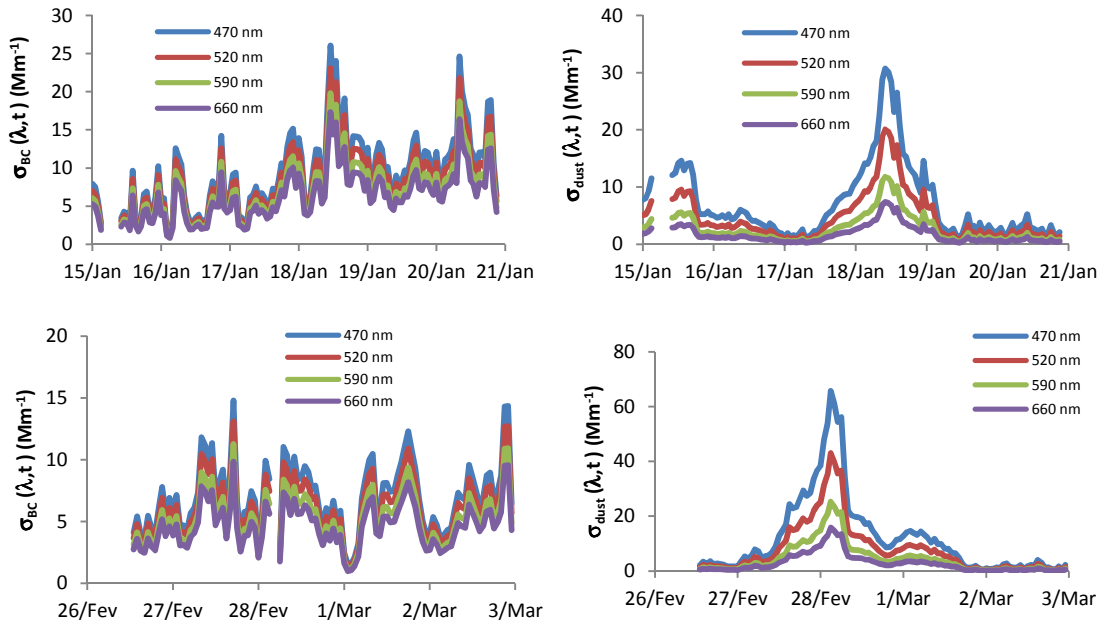


Figura C.1: Representação do σ_{BC} e σ_{dust} para dias sob influência de ventos do Sahara.

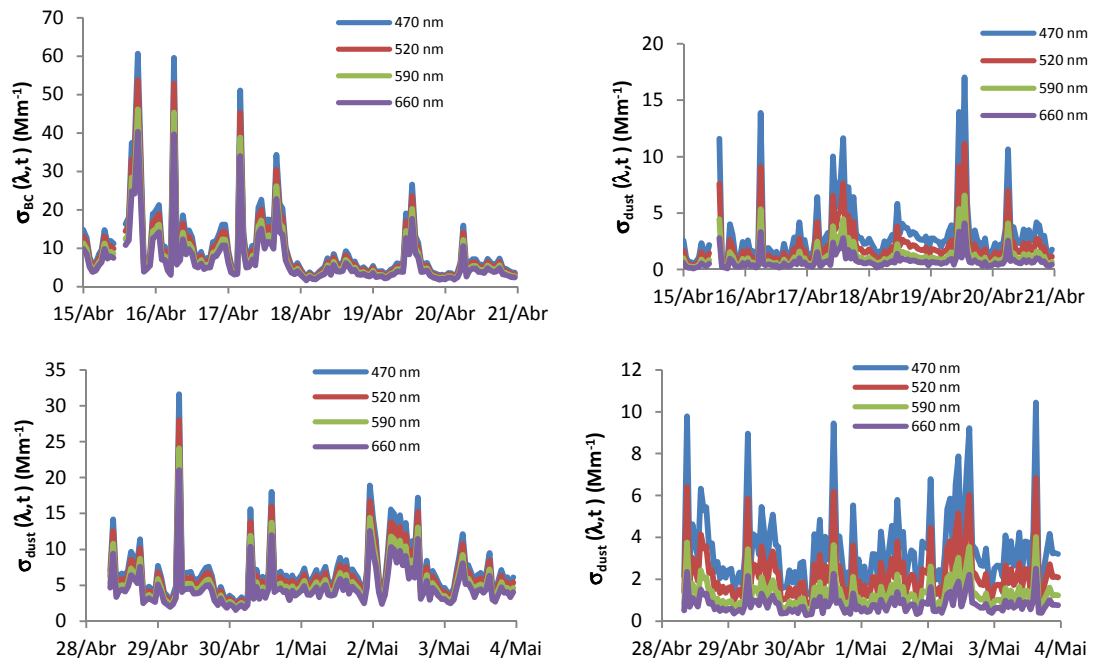


Figura C.1: Representação do σ_{BC} e σ_{dust} em para dias sob a influência de ventos marinha